

H. Ýowjanow, M. Annamyradow

UMUMY WE ORGANIKI DÄL HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw kitaby

*Türkmenistanyň Bilim ministrligi
tarapyndan hödürlenildi*

Türkmen döwlet neşirýat gullugy
Aşgabat – 2013

Ýowjanow H., Annamyradow M.A.

Ý 95 **Umumy we organiki däl himiýa.** Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw kitaby. – A.: Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2013.

Okuw kitabynda «Umumy we organiki däl himiýa» dersiniň nazary esaslary beýan edilýär. Şeýle hem, Türkmenistanyň mineral çig mal serişdeleri, himiýa senagaty, tehnologiýasy, ekologiki meseleleri hakyndaky maglumatlar giňişleýin berilýär.

Okuw kitaby ýokary okuw mekdepleriniň inžener himik – tehnolog hünärleriniň talyp-lary we mugallymlary üçin niýetlenip, bu kitapdan degişli orta hünär okuw mekdepleriniň talyp-lary hem peýdalanyp bilerler.



**TÜRKMENISTANYŇ PREZIDENTI
GURBANGULY BERDIMUHAMEDOW**



TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET TUGRASY



TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET BAÝDAGY

TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET SENASY

Janym gurban saňa, erkana ýurdum,
Mert pederleň ruhy bardyr köňülde.
Bitarap, garaşsyz topragyň nurdur,
Baýdagyň belentdir dünýäň öňünde.

Gaýtalama:

Halkyň guran Baky beýik binasy,
Berkarar döwletim, jigerim-janym.
Başlaryň täji sen, diller senasy,
Dünýä dursun, sen dur, Türkmenistanym!

Gardaşdyr tireler, amandyr iller,
Owal-ahyr birdir biziň ganymyz.
Harasatlar almaz, syndyrmaz siller,
Nesiller döş gerip gorar şanymyz.

Gaýtalama:

Halkyň guran Baky beýik binasy,
Berkarar döwletim, jigerim-janym.
Başlaryň täji sen, diller senasy,
Dünýä dursun, sen dur, Türkmenistanym!

GIRIŞ

Türkmenistanyň Prezidenti Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedowyň ylym we bilim syýasatyny durmuşa geçirmekde we ýaş nesli döwrebap terbiýelemekde, bilimli hünärmenler edip ýetişdirmekde ýokary okuw mekdepleriniň önünde uly wezipeler durýar.

Garaşsyz, baky Bitarap Watanymyz Berkarar döwletiň bagtyýarlyk döwründe Hormatly Prezidentimiziň parasatly syýasaty we taýsyz tagallalary netijesinde ylym-bilim ulgamynda we beýleki ähli ugurlarda pajarlap ösüş döwrüni başdan geçirýär. Hormatly Prezidentimiziň Watanyň gülläp ösmeginiň hatyrasyna jan aýaman zähmet çekmäge, ýurduň maddy baýlyklaryny halkyň eşreti üçin gönükdirilen parasatly we öňdengörüjilikli syýasaty netijesinde halk hojalygynyň ähli pudaklarynda ägirt uly üstünlikler gazanylýar. Bu babatda ýurdumyzyň ýerasty we ýerüsti tebigy mineral baýlyklarynyň rejeli we netijeli peýdalanylyşynyň ösüşini görkezmek bolar. Sebäbi ýurdumyz mineral baýlyklaryň görnüşleri we gurlary boýunça dünýäde öňdäki orunlary eýeleýär.

Şeýle-de, «Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli döwür üçin Baş ugry» Milli maksatnamasyna we «Türkmenistanyň nebit-gaz senagatyny ösdürmegiň 2030-njy ýyla çenli döwür üçin maksatnamasyna» laýyklykda ýurdumyzda ýakyn geljekde himiýa we beýleki gaýtadan işleýän köp sanly döwrebap önümçilikler dörrär. Hususan-da, nebit-gaz önümçiligini, azot, kaliý dökünlerini, dürli tebigy duzlary, kaustiki sodany, kükürt kislotasyny, ammoniý sulfatyny, tebigy kükürdi, tehniki ýody, bromly demri, rezin-tehniki önümleri, lak-reňk materiallaryny, aýna, sement we beýleki wajyp önümleri almaklygyň täze kuwwatlyklary döredilýär we döwrebaplaşdyrylýar. Olardan işe girizilen Türkmenbaşydaky nebiti gaýtadan işleýän zawodlar toplumyny, Tejenliň karbamid, Baharlynyň sement, Ruhabadyň turba, Owadandepedäki metallurgiýa zawodlaryny we ençeme beýleki döwrebap kärhanalary görkezmek bolar. Ýakyn geljekde Gönbatar Türkmenistanyň ýod-brom çig mallaryny, Garabogazyň tebigy duzlaryny, Köýtendag sebitiniň kaliý, selestin we beýleki magdanlaryny has doly we toplumlaýyn ulanmak boýunça täze döwrebap önümçilikler dörrär. Bu bolsa, öz gezeginde, şol baýlyklary senagat taýdan özleşdirmek üçin himiýa tehnologiýasy ugurdan ýokary hünärlü inženerleriň taýýarlanylmagyny talap edýär. Şundan ugur alnyp, ýokary okuw mekdepleriniň inžener himik-tehnolog hünärleriniň talyplary we mugallymlary üçin şu okuw kitaby hödürlenilýär.

§ 1. Himiýa dersi barada düşünje

Himiýa – tebigatda bolup geçýän hadysalary, öwrülişikleri öwrenýän ylymlaryň biridir. Himiýa ylym hökmünde birden ýüze çykmak, eýsem, ol asyrlar boýy tejribeleriň, gipotezalaryň (çaklamalaryň) we kanunalaýyklyklaryň esasynda, duru-bara emele geldi we häli-häzire çenli tebigatyň syrlyryny açmakda adamzada ýardam berip gelýär.

Tebigy ylymlar materiýa obýektiv hakykat hökmünde garap, *maddany* we *meýdany* materiýanyň görnüşi hökmünde öwrenýär. Bu iki görnüşler özara jebis arabaglanyşykda bolup, biri-birlerine bolan öwrülişiklerde çuňňur içki gapma-garşylyklary ýüze çykarýarlar. **Madda** diýlip, materiýanyň, ilkinji nobatda, hususy massasy (dynçlyk massasy) bolan bölejikler görnüşinde özüni alyp barýan görnüşine aýdylýar. Bu materiýa özüniň gurluş basgançaklarynda: elementar diýlip atlandyrylýan bölejikler (elektronlar, protonlar, neýtronlar), atom ýadrolary, atomlar, molekulalar, molekulalaryň agregatlary (kristallar, suwuklyklar, gazlar), minerallar, dag jynslary, ösümlik dokumalary we ş.m. **Meýdan** (gravitasiýa, elektromagnit, ýadroïçi güýçleriň meýdanlary) – materiýanyň, ilkinji nobatda, massa bilen däl-de (massa eýe bolsa-da), energiýa arkaly häsiýetlendirilýän we ýüze çykarylýan görnüşidir.

Himiýany *maddalaryň olaryň düzümleriniň we gurluş üýtgemegi bilen bolup geçýän öwrülişikleriniň proseslerini* öwrenýän ylym hökmünde kesgitlese bolar.

Himiki proses maddalaryň düzümleriniň we gurluşlarynyň üýtgemegi we hökmany suratda, täsirleşýän sistemadaky energetiki üýtgemeler bilen bilelikde geçýär. Himiki prosesde ilkibaşdaky maddalardaky baglanyşyklaryň üzülmegi we reaksiýanyň önümlerinde himiki baglanyşyklaryň emele gelmegi bilen bilelikde bolup geçýän atomlaryň gaýtadan toparlanyşygy bolup geçýär. Materiýanyň hereketiniň görnüşleriniň özara baglanyşyklylygynyň hem-de olaryň özara öwrülişikleriniň netijesinde, reaksiýada himiki energiýanyň ýylylyga, ýagtylyga we beýlekilere öwrülişi bolýar.

Himiýa adamzada tebigatdaky maddalardan, mümkin boldugyça, ähli zerur zatlary: metallary, sement, beton, keramika, aýna, kauçuk, plastmassa, emeli süýümler, farmasewtiki (derman) serişdeler we ş.m. köpüsini almak üçin gerek.

Häzirki zaman himiýa ylmy aýratyn ylmy dersleriň: umumy, organiki däl, analitiki, organiki, fiziki, kolloid himiýanyň, biokhimiýanyň, geokhimiýanyň, kosmohimiýanyň, elektrohimiýanyň we beýlekileriň sistemasyndan ybaratdyr. Himiýa ylmyň esasy bolup atom-molekulýar taglymat, materiýanyň saklanma kanuny, maddanyň periodiki kanuny we gurluş nazaryýeti (teoriýasy), himiki proses baradaky taglymat hyzmat edýär.

Himiýanyň nazary (teoretiki) esaslarynyň ösüşi himiýa önümçiliginiň önünden berlen häsiýetleri bolan maddalary almagyň himiki prosesi dolandyrmagy kämilleşdirmе zerurlygy bilen kesgitlenilýär.

§ 2. Himiýa ylmynyň ösüş taryhy

Belläp geçişimiz ýaly, «materiýa» we «madda» düşünjeleri özara jebis baglanyşyklydyr. Madda materiýanyň anyk bir görnüşini bolup, ol özüne mahsus bolan fiziki we himiki häsiýetleri bilen kesgitlenilýär.

Juda kiçijik «bölünmeýän» bölejikleriň bardygy baradaky maglumat (b.e. ön IV asyr) Demokritiň «Diakosmos» atly eserinde duş gelýär. Bu eseriň käbir bölegi häzire çenli saklanyp galypdyr. Demokritiň ideýalary nazary ylmyň ösüşiniň amaly tejribelere baglydygyny görkezýär.

Grek filosoflarynyň materiýa we element baradaky ilkinji düşünjeleri abstrakt häsiýetli bolupdyr. Fales (b.e. ön V asyr) suwy, Geraklit bolsa, onuň durnuksyz hereket we ähli zadyň üýtgeýändigini baradaky prinsipi öňe sürýändigine garamazdan, ýalňy (ody) ilkinji materiýa hasaplapdyrlar. Anaksagor, materiýa hereketsiz diýen hem bolsa, ol «nus» atly bir başlangyç bolup, ol hem janly-jandaryň düýbünü (esasyny) tutýar diýip düşünýär. Filosof Platon (Eflatun) element hökmünde, ýagny howany, suwy we ýeri alypdyr.

Himiýanyň adyndan onuň gelip çykyşy bildirýär. Käbir pikirlere görä, chymeia – guýulmagy, saklap çökdürmegi aňladýar. Bu sözi eşideninde, derman ösümlikleri öwrenen we olaryň şiresini* alan, bellibir derejede alhimikleriň önbaşçylary bolan gündogar tebipleriniň-farmasewtleriniň işleri göz önünde janlanýar.

Başga bir çaklama laýyklykda, «alhimýa» sözüniň köki – *khem* ýa-da *khame*, *Chemi* ýa-da *Chuma* bolup, ol diňe bir «gara ýer» diýmek bilen çäklenmän, eýsem, «gara ýurt» diýmegi hem aňladýar. Öňler gadymy Müsür «Hemi» diýlip atlandyrylypdyr. Onuň ady bilen gara jadygöýleriň, magdançylaryň, metallurglaryň we zergerleriň sungaty bilen baglanyşdyrylýar. Şol ýerde gadymy himikler öz işlerini ýerasty magdanlary (latynça *humus* – ýer) öwrenmeklige sarp edipdirler. Eýýäm şol döwürlerde, ýagny biziň eramyzdan ozal hem metallary almak, keramika, aýna ýasamak, reňkleri, dermanlary, parfýumeriýa maddalaryny öndürmek belli bolupdyr. Soňra himiýa Hindistanda, Hytaýda, Wizantiýada we beýleki gadymy ýurtlarda giňden meşhurlyk gazanypdyr.

Takmynan, VIII asyrdaky ýaşan, rowaýata öwürülen arap alhimigi Jabir ýa-da Jaffar (ol Geber ady bilen Ýewropada bellidir) özünden öňki toplanan himiki bilimle-

* *Hýumos* (Χυμός) – miwe şiresi, ýöne *hýuma* (Χύμας) – guýma, akym, derýa, *himewsis* bol-sa, garyşdyrma. Bu ýerde metallaryň guýma tehnikasyny göz önüne getirýäris.

ri jemleýär. Arap alhimiklerine ösümlik ýaglarynyň alnyşy, himiki operasiýalaryň aglabasynyň [gaýnadyp kowma, filtrleme (süzme), wozgonka (sublimasiýa), kristallaşdyрма] işlenilip düzülmegi we onuň esasynda täze maddalaryň taýýarlanylmagy, himiki tejribehana abzallarynyň (kowma kuby, suw bilen gyzdyryjy, himiki peçler) oýlanylyp tapylmagy degişlidir.

Alhimiýa araplaryň üsti bilen XII asyryň ahyrynda – XIII asyryň başynda Günbatar Ýewropa geçýär we özbaşdak ylym hökmünde ýaýraýar. Şeýle bolansoň, araplar himiýa sözünüň deregine «alhimiýa» sözünü ulanyp başlapdyr. Şoňa görä-de, taryhda köp wagtlaп alhimiýa ylmy höküm sürýär.

Şol döwürde iň ýörgünli, şol birwagtyň özünde hem, hatarly ugurlaryň biri bolan emeli usulda altyny almak islegi bolupdyr. Bir elementiň başga bir elemente öwürlip bilmegi hem-de beýleki metallardan altyny alyp bolýandygy baradaky düşünje alhimikleri ruhlandyrýar. Munuň özi ylmy taýdan esassyz hem bolsa, dürli tejribeleriň geçirilmegi netijesinde himiýa ylmynyň soňky ösüşlerine itergi berýär. Alhimiki döwür IV asyrdan XVI asyra çenli dowam edip, ol amaly himiýany köp açyşlar bilen baýlaşdyrýar. Alhimiýa bilen meşgul bolan himikler kömür, kükürt, simap, gurşun, altyn, kümüş we beýleki maddalaryň kömegi bilen şol döwür üçin gerek bolan birnäçe önümleri alyp bilipdirler. Esasan hem, metallar, kislotalar, duzlar baradaky gymmatly düşüňjeler we birnäçe derman serişdeleriniň (preparatlaryň) bejeriş häsiýetleri ýüze çykarylýpdyr. XVI asyrdan arap «al-» goşulmasyny aýryp başlapdyrlar – şunluk bilen, «himiýa» adalgasy ylma girizilýär.

Alhimiki tejribeleriň aglabasy metaly altyna öwürmäge we ýaşayyş eliksirini tapmaklyga gönükdirilen hem bolsa, olaryň Müsürde, araplarda, greklerde usullary tapawutlanypdyr. Häzirki wagtda biziň üçin altyny emeli usulda almaklygyň bolup bilmejek zatdygy görnüp duran bolsa-da, ol döwürde alhimikler onuň başa barjakdygyna ynanypdyrlar. Muňa ynanan köp hökümdarlar bolsa, alhimikleriň işlemegi üçin gerek bolan şertleri döredipdirler. Emma netijede, bu ugurdaky işler şowsuz tamamlanypdyr we alhimikleriň köpüsi agyr jezalandyrylypdyr.

Alhimikleriň köp işleri şowsuz gutaran hem bolsa, olaryň himiýanyň ösmegine, umuman, goşandy uludyr. Olar şol synanyşyklaryň ýerine ýetirilişinde himiýanyň köp syrlarynyň üstüni we onuň barha özbaşdak ylym bolup döremegine giň ýol açypdyrlar. Bu ugurda Gündogaryň beýik alymy Ibn Sina we beýleki Orta Aziýa alymlary uly işler bitiripdirler.

Himiýanyň ösüşi XVI asyrdan başlap has hem güýçlenip ugraýar. Muňa has hem Ýewropa ýurtlarynda bolup geçen ösüşler sebäp bolupdyr. Bu ýurtlarda senaгatyň ösmegi himiýanyň ösmegine hem ýardam beripdir.

Himiýanyň gazananlary durmuşda giňden ulanylyp başlanýar. Emma himiýanyň ylmy esaslary alhimiýa düşüňjelere daýanypdyr. Şonuň üçin himiýanyň öňki

alhimiki, köp halatlarda nädogry düşündirmeler sebäpli, tejribede tassyk bolman başlaýar. Şeýle bolansoň, XVII asyrdan başlap himiýa ylmyny düýpli öwrenmeklige girişilýär. Eýýäm 1664-nji ýylda R.Boýl gaz kanunyny açýar. 1677-nji ýylda ol elementler baradaky düşüňjä esaslanyp, himiki öwrülişikleri düşündirýär. R.Boýlyň elementleri suw we howa bolman, eýsem, olar dargamaýan maddalardyr. Bu bolsa, elementler baradaky häzirki zaman düşüňjesine golaýdyr we R.Boýl atomistiki düşüňjäniň esasyňy goýdy diýip hasaplanylýar. Himiýa özüniň täze ösüş ýoluna gadam goýýar. Gazlaryň häsiýetlerini öwrenmek (D.Blek, G.Kawendiş), ýanma prosesi (M.Behere, G.Ştal, D.Pristali) howanyň düzümi, täze elementleriň açylmagy kähalatlarda ýalňyşlyklara getiren hem bolsa, olar täze eýýama, ýagny eksperimental-tejribe himiýasynyň erasyna alyp bardy we nädogry düşüňjelerden saplanmaga ýardam berdi. Bu döwürde täze «flogiston» nazaryýeti ýüze çykypdyr. Bu nazaryýete görä, ähli jisimler ýananda ýa-da okislenende «flogiston» atly madda bölünip çykýar diýlip hasaplanylýdyr. Bu nazaryýet köp tejribede alnan maglumatlary düşündirmäge we umumylaşdyrmaga kömek eden hem bolsa, aslyýetinde, ylmy taýdan nädogry bolýar we köp hadysalary düşündirip bilmeýär. Şeýle-de bolsa, bu nazaryýet 100 ýyl çemesi himiýada agalyk sürýär.

Ylmyň ösmegi bilen bu nazaryýet barha ret edilip başlanýar. Muňa has hem zehinli fransuz alymy A.Lawuazýeniň açyşlary uly zarba urýar. Ol maddalar ýananda flogiston bölünip çykman, tersine, howadaky kislorod bilen birleşme reaksiýalarynyň bolup geçýändigini açýar. Şeýlelikde, Lawuazýe häzirki zaman himiýasynyň esasyňy goýýar (1772–1777 ý.ý.). 1803-nji ýylda Dalton tarapyndan geçirilen tejribeleriň netijesinde himiki elementler ýa-da maddalar arasyndaky täsirleşmeleriň olaryň bellibir mukdar gatnaşyklarynda amala aşyrylýandygy belli bolýar. Şunlukda, himiýa ekwiwalent düşüňjesi girizilýär. Bu düşüňjä görä, elementler özleriniň ekwiwalentine deňlikde, belli agram gatnaşyklarynda reaksiýa girýärler. Şeýlelikde, her element bellibir ekwiwalente eýe bolýar. Ekwiwalent birliги hökmünde wodorod elementiniň bire deň bolan bahasy kabul edilýär. Onda islendik maddadaky elementleriň düzümi mukdaryna laýyklykda bir elementiň ekwiwalentiniň üsti bilen beýleki elementiň ekwiwalentini kesgitläp bolýar. Meselem, suwuň düzüminde 11,2% wodorod we 88,8% kislorod bar. Onda şondaky kislorodyň ekwiwalentini wodorodyň 1-e deň bolan ekwiwalentiniň üsti bilen aşadaky proporsiýa boýunça şeýle tapylýar:

$$\frac{11,2}{1} \text{ ————— } \frac{88,8}{x} \quad x = \frac{88,8}{11,1} = 8.$$

Diýmek, kislorodyň ekwiwalenti 8-e deň ekeni.

Şu ýagdaýyň esasynda Dalton esseleýin gatnaşygyň kanunyny açýar. Bu kanuna görä, eger-de iki sany element özarasynda birnäçe birleşmeleri emele getirýän bolsa, onda bir elementiň mukdary beýleki elementiň şol bir massa mukdary bilen özarasynda bitin sanlar boýunça gatnaşýarlar. Muňa azotyň kislorod bilen emele getirýän 5 sany oksidiniň üsti bilen göz ýetirmek has oňaly. Ol 1-nji tablisada aýdyň görkezilendir.

1-nji tablisa

Azotyň oksidlerinde azot bilen kislorodyň gatnaşyklary

Azotyň oksidleri	Oksidleriň düzümi %		Azotyň 1 massa mukdaryna düşýän kislorodyň mukdary	Kislorodyň otnositel massa mukdary
	Azot	Kislorod		
N ₂ O	63,7	36,3	0,57	1
NO	46,7	53,3	1,14	2
N ₂ O ₃	36,8	63,2	1,71	3
NO ₂	30,4	69,6	2,28	4
N ₂ O ₅	25,9	74,1	2,85	5

Bu kanun birleşmeleriň kesgitli gurluşa eýedigini, ýagny olary emele getirýän elementleriň bellibir ülüşler (paýlar) esasynda amala aşýandygyny görkezýär. Şunuň esasynda Dalton himiýa atom düşüňjesini girizýär. Bu bolsa, himiýanyň ösmeginde we häzirki zaman görnüşine ýetmeginde düýpli üýtgeşiklik döredýär we atomistik nazaryýeti emele gelýär. Bu nazaryýete laýyklykda ähli maddalar iň kiçijik bölejiklerden, atomlardan durýarlar. *Atom* – bu grek sözünden bolup, «bölünmeýän» diýmekdir. Beýle diýildigi ähli maddalar ahyrky netijede, ondan aňry bölüp bolmaýan iň kiçijik bölejiklerden ybarat bolup, elementler arasyndaky täsirleşmeler hem şol atomlaryň arasynda bolup geçýär diýiligidir.

Atom baradaky taglymatyň ýüze çykmagyna himiýa ylmy beýik rus alymy M. W. Lomonosowa (1711–1765 ý.ý.) borçludyr. Fiziki we matematiki usullaryň esasynda, ol atom-molekulýar taglymatynyň esasyyny goýýar. Bu taglymata görä, maddalar molekulalardan, molekulalar hem öz gezeginde atomlardan ybaratdyrlar. M. W. Lomonosowyň işlerinden soň, alymlaryň üns merkezinde atom bolýar. XIX asyrdaky atomyň häsiýetleri, onuň massasyny kesgitlemek, molekulalary emele getirmek üçin birleşme ukybyny hem-de atomlaryň özara içki baglanyşygyny öwränmek himikleriň we fizikleriň önünde esas bolup durýar.

XIX asyryň 50-nji ýyllarynda alymlar tarapyndan doly hem-de takyk bolmasa-da, walentlilik baradaky düşüňje girizilýär. XIX asyrdaky himikleriň geçiren işlerinde atomyň bölünmeýändigini, himiki reaksiýalarda agramynyň üýtgemeyändigini himikleriň işlerinde uly ähmiýete eýe bolýar. Atom-molekulýar taglymaty XIX asy-

ryň ortalarynda (1860-njy ýylda Karlsrue şäherinde) himikleriň Bütindünýä gurultaýynda gutarnykly we doly tassyklanylýar. Şol gurultaýda molekulalar we atom düşüňjeleri doly kesgitlenilýär. D. I. Mendeleýewiň (1869-njy ýylda açylan) periodiki kanunynyň himiýa ylmynyň ösmeginde ägirt uly ähmiýeti bolup, ol häzirki zaman himiýasynyň esasy goýdy. Radioaktiwligiň açylyşy elementar bölejikleriň özenine tarap giň ýol açýar. Radioaktiwlik baradaky düşüňjeleriň sistemalaşdyrmakda periodiki kanuna esaslanýlar we ol atomyň gurluşy baradaky nazaryýeti has-da ösdürýär. Ýöne, bu babatda käbir kynçylyklar ýüze çykýar. E. Rezerfordyň atomyň planetar gurluşy baradaky nazaryýeti oňat bolsa-da, ol klassiki fizikanyň nazaryýetleriniň käbirine çapraz gelýär.

Fizikada reformalaryň geçirilmeginiň zerurlygy ýüze çykýar. XX asyryň başlarynda fizika ylmynda ýagtylyk goýbermek (şöhlenenmek) we siňdirmek ýaly düşüňjeler ýüze çykýar. Şonuň üçin hem, M. Plankyň kwant-mehaniki nazaryýeti ylma ornaşyp, şonuň esasynda N. Bor atomyň täze (wodorod atomy üçin) modelini oýlap tapýar. Şeýlelikde, wodorod atomyň ýönekeýje gurluşy beýleki has çylşyrymly atomlaryň gurluşyny düşündirmekde esas bolýar. A. M. Butlerowyň himiki gurluş nazaryýeti fiziki maglumatlaryň üstüni ýetirýär.

Soňky döwürlerde termodinamikanyň usullarynyň ösmegi bilen himiki potensial, himiki sistemanyň deňagramlylyk nazaryýeti baradaky düşüňje döreýär. Geçen asyryň 20-nji ýyllarynda geçirilen eksperimental işleriň netijesinde elektronyň tolkun we bölejik häsiýetlerini ýüze çykarýandygy mälim bolýar. Şeýlelikde, de-Broýl atom ölçegindeki bölejikleriň tolkun häsiýeti bolmalydyr diýen kanuny teswirleýär.

§ 3. Himiýanyň ähmiýeti.

Türkmenistanyň himiýa çig-mal baýlyklary

Häzirki zaman tehnikaşynda, halk hojalygynyň ähli pudaklarynda, ylymda, şeýle hem gündelik durmuşda himiýanyň we onuň önümleriniň ähmiýeti biçak uludyr. Himiýa ylmynyň we senagatynyň kömegi bilen tebigy ýa-da sintetiki maddalardan 40 müňden gowrak görnüşli himiki önümler alynýar. Diňe nebitden 20 müňden gowrak organiki maddalary alyp bolýar. Emma şol maddalary öndürmek ýa-da rejeli ulanmak üçin himiýanyň esaslaryny bilmek zerurdyr. Bu, ylaýta-da, halk hojalygynyň dürli ugurlary boýunça inžener kadrlary taýýarlaýan Türkmen döwlet nebit we gaz instituty we Türkmen döwlet binagärlik-gurluşyk instituty üçin has-da möhümdir. Sebäbi nebit-gaz, himiýa önümçiliginde, energetikada, geologiki gözleglerde, ýeňil, azyk, dokma senagatynda, gurluşykda, transportda, ekologiki meseleleri çözmekde we beýleki pudaklarda himiki önümleriň we usullaryň ulanylyşy barha artýar.

Türkmenistanyň himiýa çig-mal baýlyklary

Çig-mallaryň we himiki önümleriň ady	Olaryň ýerleşýän ýeri we önümçiligi
Tebigy gaz	Gündogar-Demirgazyk, Gündogar-Günorta Türkmenistan (Gazojak, Naýyp, Kükürtli, Baýramaly, Şatlyk, Döwleabat we başg.)
Nebit	Günbatar Türkmenistan (Hazar, Gumdag, Goturdepe, Barsagelmez, Ekerem we başg.)
Natriý sulfaty, mirabilit, epsomit, bişofit, natriý hloridi seýrek duş gelýän elementler	Garabogaz aýlagy, «Garabogazsulfat» önümçilik birleşigi. Garabogaz şäherçesi
Ýod, brom we olaryň birleşmeleri	Hazar, Boýadag ýod-brom ýerasty suwlary, Hazaryň himiýa, Balkanabadyň, Berekedîň ýod zawodlary
Bentonitler, seolitler	Oglanly, Birata, Bathyz kânleri
Goňur kömürler	Tüwergyr (Gyzylgäýa)
Nahar duzy	Türkmenbaşy etraby, «Guwly duz» kombinaty, Jebel, Magdanly kânleri
Kükürt, kaliý duzlary, nahar duzy, selestin, hek daşy, gips, gurluşyk materiallary	Magdanly-Köýtendag sebiti, «Türkmenmineral» önümçilik birleşigi, Magdanly, Garlyk şäherçeleri
Ammiak, azot kislotasy, ammoniý selitrası, karbamid	Türkmen azot dökünleri «Maryazot» önümçilik birleşigi, Mary şäheri, «Tejenkarbamid» zawody, Tejen şäheri
Kükürt kislotasy, fosfor dökünleri, polietilen plýonkalar, alýuminiý sulfaty we başgalar	S. A. Nyýazow adyndaky himiýa zawody, Türkmenabat şäheri
Nebit ýangyç önümleri, koks, bitum, ýuwujy serişdeler, suwuklandyrylan gaz	Nebiti gaýtadan işleýän zawodlar, Türkmenbaşy we Seýdi şäherleri
Tehniki uglerod (gurum)	Hazaryň tehniki uglerod zawody
Aýna, sement, asbosement, turba, metallurgiýa önümleri	Aşgabadýň aýna, Jebeliň, Garlygyň, Baharlynyň sement, Ruhabadyň turba, Owadandepedäki metallurgiýa zawodlary

Mälim bolşy ýaly, biziň Türkmenistan döwletimiz dürli hili mineral çig malla-ra, tebigy gaza, nebite, gurluşyk materiallaryna, ýerasty baýlyklara we beýleki tebi-gy maddalara baýdyr. Şeýle hem natriý, kaliý duzlarynyň, selestiniň, bentonitleriň, seolitleriň, hekiň, gipsiň, goňur kömrüň, sement çig malynyň, bazaltyň, diwara tutulýan plitalary ýasamak üçin ulanylýan materiallaryň we beýlekileriň gorlary Türkmenistanyň öz isleglerinden artýan ep-esli möçberde gözlenilip tapyldy. Bu baýlyklar, esasan, Garabogaz kölüniň duzly suwlarynda, Hazaryň, Balkanabadyň ýod-brom suwlarynda, Magdanly-Köýtendag känlerinde, gaz we nebit ýataklarynda jemlenilýär. Tebigy baýlyklaryň ýerleşýän ýerleri we olardan alynýan käbir önüm-ler 2-nji tablisada getirilýär.

Dünýä möçberinde ägirt uly gorlary bolan tebigy gazymyzyň düzüminde dürli peýdaly maddalar – uglewodorodlar, metanyň gomologlary we beýleki gymmatly himiki birleşmeler bar. Häzirki wagtda mineral baýlyklary senagat taýdan işlenilip, gerek bolan gymmatly önümler: mineral duzlar, ýod, brom, kükürt, gurluşyk mate-riallary, azot, fosfor dökünleri, kislotalar, bentonitler we başga-da, ençeme önüm-ler öndürilýär. Meselem, Garabogaz kölüniň suwlaryndan natriý sulfaty, Hazaryň, Balkanabadyň ýerasty suwlaryndan ýod we brom, Marynyň we Türkmenabadyň himiýa zawodlarynda azot we fosfor dökünleri, Magdanlyda kükürt we beýlekiler öndürilýär. Şeýle hem himiki ýollar arkaly tebigatda duş gelmeýän köpsanly sin-tetik maddalar we materiallar öndürilýär. Umuman senagatyň dürli pudaklarynda, energetikada, geologiki gözleg işlerinde, gurluşykda, ulag ulgamynda, elektronika-da we beýleki tehniki maksatlarda himiki önümler giňden ulanylýar. Köp mukdarda çykarylýan tebigy gaz we nebit önümleri daşary ýurtlara eksport edilýär.

Ýokarda aýdylanlar, bar bolan mineral çig maly gaýtadan işleýän kärhana-lary giňeltmegi we gerek bolan täze kärhanalary döretmegi talap edýär. Şeýle bolansoň, bu ugurlardan taýýarlanýan inžener-tehniki hünärmenleriň sany barha artýar we täze hünärler açylýar. Belli bolşy ýaly, tebigy çig-maldan adamzada ge-rek bolan önümleri almak üçin ýörite himiki hadysalary amala aşyrmaly bolýar, ýagny himiýanyň kanunlarynyň esasynda çig-mallar gaýtadan işlenilýär. Munuň özi himiýanyň nazaryýetini, usullaryny bilmekligi talap edýär. Himiýa ylmy diňe bir senagatyň, teknikanyň, oba hojalygyň we beýleki halk hojalyk pudaklarynyň ös-megini üpjün etmän, eýsem ol, çylşyrymly ekologiki meseleleri çözmek üçin hem giňden peýdalanylýar. Meselem, howany, suwy we topragy arassa saklamak we hapalanmakdan goramak üçin ýörite himiki usullar ulanylýar.

Şonuň üçin hem, bu ugurlardan taýýarlanylýan ähli inženerler üçin himiýany we onuň önümlerini bilmek orän möhümdir. Şeýle bolansoň, ähli inžener-tehniki hünärlerde himiýa dersi olaryň ugurlaryna laýyklykda öwrenilýär.



I bap. MADDANYŇ GURLUŞYNYŇ ESASLARY

§ 1.1. Atomlar we molekulalar

Belläp geçişimiz ýaly, gadymdan bäri hemme maddalaryň atomlardan durýandygy baradaky düşünje bolupdyr.

XVII asyrdan bu düşünje himiýanyň tebigy ylym görnüşinde ýüze çykmagyna we onuň alhimiýadan gutarnykly aýrylmagyna sebäp bolýar. Maddalaryň düzümi baradaky ylmy düşünjäniň ösmegi bilen himiki prosesleriň geçmeginiň kanunlarynyň anyklamak üçin özbaşdak bolmaga ukyply we himiki reaksiýalara gatnaşyp bilýän ownuk bölekler bolan *molekula* barada düşünje girizilýär.

Atom – molekulýar taglymatyň ösmegine meşhur alymlar Lomonosow, Lawuazýe, Prust, Dalton, Awogadro, Berselius, Mendeleyew uly goşant goşýarlar. XIX asyryň ortalarynda atom-molekulýar taglymaty ylmy nazaryýet hökmünde tassyklanylýar.

Atomistik nazaryýetine laýyklykda *himiki element* atomyň görnüşini bolup, bellibir häsiýetleri özünde jemleýär. Şol bir elementiň ähli atomlary şol bir häsiýete eýedirler we beýleki elementiň atomlaryndan häsiýetleri boýunça tapawutlanýarlar. Şol bir elementiň atomlaryndan durýan maddalara **sada maddalar** diýilýär. Eger-de maddanyň düzüminde dürli elementleriň atomlary bar bolsa, onda olara **çylşyrymly maddalar** diýilýär. Başda bu maddalardaky elementleriň atomlaryny ekwiwalentiň esasynda dogry ýazmak birbada başartmandyr. Meselem, 1 ekwiwalentli wodorod bilen 8 ekwiwalentli kislorod birleşip, suwy emele getirýär. Onda suwuň formulasyny H_2O görnüşde aňladyp başlaýarlar. Şeýle formula görnüşinde birleşmeleri aňlatmaklygy 1813-nji ýylda I. Berselius ylma girizýär. Emma soňabaka atom agyrlýk diýilýän düşünje döreýär we ol oňnositel düşünje bolup, bir elementiň atomynyň beýleki elementiň atomyndan näçe agyrdygyny ýa-da ýeňildigini görkezýär. Şonuň üçin iň ýeňil element bolan wodorodyň atom agyrlýgy 1-e deň diýlip alynýar. Emma şonda hem birleşmeleriň dogry formulasyny ýazmak başartmaýar. Bu ýagdaýdan çykmaga 1805-nji ýyldan başlap Geý-Lýussagyň gazlaryň göwrümi bilen baglanyşykly bolan işleri uly kömek edýär.

Atomistik nazaryýetiň esasy düzgünlerine seredip geçeliň.

1. Hemme maddalar atomlardan, molekulalardan ýa-da ionlardan düzüldir. **Atom** – munuň özi himiki elementiň iň kiçi bölejigi bolmak bilen, onuň häsiýetini ýüze çykarýar. Atom elektroneýtral bölek bolup, položitel zarýadlanan ýadrodan we otrisatel zarýadlanan elektronlardan düzüldir.

Molekula – maddanyň iň kiçi bölegi bolmak bilen, onuň häsiýetine eýe bolýar we atomlaryň özara birleşmeginden emele gelýär. Molekulanyň düzümine bir

we birnäçe elementleriň atomlary girip bilerler. Molekuladaky atomlaryň sany iki atomdan başlap, münlerçe atoma çenli ýetip biler.

Ion – elektrik taýdan zarýadlanan bölejik bolup, atomlaryň ýa-da molekulalaryň elektron bermeklerinden (ýitirmeklerinden) ýa-da kabul edip almaklaryndan emele gelýärler.

2. Maddalaryň düzümine girýän ähli atomlar, molekulalar we ionlar elmydama hereketdedirler. Atom-molekulýar taglymaty nukdaýnazaryndan, ol hereket her bir maddanyň ätiýaçlykdaky ýylylyk energiýasynyň (ýylylyk hereketiniň) bardygyny bilen düşündirilýär. Himiki reaksiýalarda atomyň birleşmegi, başga bir madda geçmegi ýa-da olaryň dargamagy netijesinde täze birleşmeler emele gelýärler.

3. Hemme maddalar sada we çylşyrymly maddalara bölünýärler. Sada maddalar diňe bir himiki elementiň atomlaryndan durýar. Mysal üçin, wodorod (molekulasy – H_2), kislorod (O_2), hlor (Cl_2). Metallar hem sada maddalara degişlidirler, mysal üçin: demir, mis, natriý we ş.m.

Käbir elementler bir däl-de, eýsem, birnäçe sada maddalary emele getirýärler. Bu hadysa **allotropiýa** diýilýär. Kislorodyň allotropiýasynyň mysaly hökmünde kislorody O_2 we ozony O_3 getirse bolar. Almaz we grafit bolsa, uglerodyň kristallarynyň gurluşy dürli bolan allotropiýasydyr.

Çylşyrymly maddalar dürli elementleriň atomlaryndan durýarlar. Mysal üçin: hlorowodorod HCl , suw H_2O , natriý hloridi $NaCl$, kükürt kislotasy H_2SO_4 we ş.m.

§ 1.2. Otnositel atom we molekulýar massa

«*Atom massasy*» we «*molekulýar massa*» diýen düşünje ony anyk kesgitlenmegi öwrenmezden, has ön himiýa ylmynda girizilýär. Atom we molekulýar massanyň otnositel ululygy haýsy hem bolsa bir himiki elementiň atom massasyna bolan gatnaşygy bilen kesgitlenilýär. Ine şoňa otnositel atom, molekula massasy ýa-da ýönekeý *atom massasy*, *molekulýar massa* diýlip at berilýär. Atom we molekulýar massa, atom massa birliginde (a.m.b.) aňladylýar. Häzirki wagtda atom massa birligi diýlip, uglerod-12 atomynyň (uglerodyň ^{12}C izotopynyň) 12-den bir ($1/12$) bölegi kabul edilýär, ol bolsa $1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ -a barabardyr. ^{12}C izotopyň massasy anyk ölçenildi, ol bolsa $1,993 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ -a deňdir. Şondan ugur alyp, onuň a.m.b.-ni taparys:

$$1,993 \cdot 10^{-26} \cdot 1/12 \text{ kg} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

Şunlukda, otnositel atom massany hasaplamak üçin, atom massasynyň uglerodyň $1/12$ atom massasyna bolan gatnaşygyny tapmaly. Mysal üçin, fluor ^{19}F izotopynyň atom massasy $3,1553 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ -a deňdigi kesgitlenilen bolsa, onda bu atomyň otnositel massasy $A_r = [^{19}F]$

$$A_r(^{19}\text{F}) = \frac{3,1553 \cdot 10^{-26}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 18,998 \quad \text{deň bolar.}$$

Tebigatda elementleriň hemmesi diýen ýaly dürli atom massaly bolýar, olara bolsa, şol elementiň **izotopy** diýlip at berilýär. Mysal üçin, hlor atomynyň otnositel massasy, takmynan, 35 we 37-ä deňdir. Tebigatda bolsa hlor atomynyň 76%-iň atom massasy 35-e barabar, 24%-iňki bolsa, 37-ä deň bolany duş gelýär. Himiki elementleriň otnositel atom massalary, aýratyn izotoplaryň tebigatda ýaýraýyşlaryna laýyklykda, olaryň otnositel atom massalarynyň ortaça arifmetiki jemine deňdir, ýagny

$$A_r(\text{Cl}) = 0,76 \cdot 35 + 0,24 \cdot 37 = 35,5.$$

Otnositel atom massasy himiki elementleriň esasy häsiýetleriniň biri bolup, ol D. I. Mendeleýewiň periodiki sistemasynda berilýär.

Dürli meseleleri çözmekde, düzgün bolşy ýaly, atom massalary bitin sanlara öwürlip ulanylýar.

Otnositel molekulýar massa (M_r), molekulany emele getirýän elementleriň atom massalaryny (A_r) goşup alynýar. Mysal:

$$M_r(\text{CO}_2) = A_r(\text{C}) + 2 \cdot A_r(\text{O}) = 12 + 16 \cdot 2 = 44.$$

§ 1.3. Maddanyň mukdary. Molekulýar massa

Fiziki ululyklaryň birlikleriniň içinde esasyalarynyň biri maddanyň mukdarydyr. Ölçeg birlikleriň Halkara sistemasynda (SI sistemasy – Systeme International) maddanyň mukdarynyň ölçeg birligi *mol*dur.

Mol – maddanyň mukdary. Bu bolsa şol bir gurluşy bolan birlikde (atomlaryň, molekulalaryň, ionlaryň) uglerod-12 izotopynyň 12 gramynda näçe atom saklanýandygyny aňladýar.

^{12}C izotopynyň 12 gramyndaky atomlaryň sany $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ deňdigi mälimdir. Bu durnukly ululyga *Awogadronyň sany* diýlip at berilýär we N_A belgi bilen aňladylýar. Ol bolsa islendik maddanyň bir molundaky gurluş birliginiň sanyny görkezýär. Aýdyňlaşdyryp aýtsak, mol – maddanyň şeýle mukdarynda $6,02 \cdot 10^{23}$ gurluş birligi (atomlar, molekulalar, ionlar) bar diýiligidir.

Mol düşünjesini islendik madda, degişlilikde, ulanmak mümkin. Aýdaly, 1 mol wodorod atomynda $6,02 \cdot 10^{23}$ wodorod (H) atomy, 1 mol wodorod molekulasynda bolsa, $6,02 \cdot 10^{23}$ wodorod (H_2) molekulasy bar. Munuň özi wodorodyň molekulasynyň düzüminde $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,204 \cdot 10^{24}$ H ýa-da 2 mol wodorod atomy bar diýiligidir.

Kristallik maddalarda gurluş birligi, şol maddanyň sada formulasyna gabat gelýär. Mysal üçin: natriý hloridiniň 1 moly $6,02 \cdot 10^{23}$ şertli bölejik, ýagny $6,02 \cdot 10^{23}$

natriý atomyny hem-de $6,02 \cdot 10^{23}$ hlor atomyny saklaýar; eger-de B maddanyň gurluş birliginiň sany (ony $N(B)$ belgi bilen belläliň) belli bolsa, onda maddanyň $n(B)$ mukdaryny aşakdaky deňleme boýunça hasaplasak bolýar:

$$n(B) = \frac{N(B)}{N_A}. \quad (1.1)$$

Maddanyň massasynyň onuň mukdaryna bolan gatnaşygyna şol maddanyň molýar massasy diýilýär:

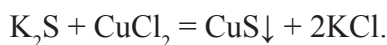
$$M(B) = \frac{m(B)}{n(B)}, \quad (1.2)$$

bu ýerde $M(B)$ – B maddanyň molýar massasy, $m(B)$ – B maddanyň massasy, $n(B)$ – B maddanyň mukdary.

Maddanyň molekulýar massasy (mol mukdarynda) san taýdan otnositel atom ýa-da molekulýar massasyna deňdir. Kislorodyň otnositel atom massasy 16-a deňdir, onda edil şonuň ýaly kislorodyň molýar atom massasy hem 16 grama barabar bolar, kislorodyň molekulasyň O_2 molýar massasy 32 grama deň bolar.

§ 1.4. Himiýanyň esasy kanunlary

1748-nji ýylda M. W. Lomonosow tarapyndan açylan kanunyň himiýanyň ösmegi üçin örän uly ähmiýetli boldy. Ol maddalaryň *massasynyň saklanma kanuny* diýen ady aldy. Ol aşakdaky görnüşde teswirlenýär: *himiki reaksiýa girýän maddalaryň massasy, reaksiýanyň netijesinde emele gelýän maddalaryň massasyna deňdir*. Meselem, eger-de umumy massalary 7 g-a deň bolan kaliý sulfidi we mis hloridi (II) reaksiýa giren bolsa, onda reaksiýanyň netijesinde umumy massalary 7 g-a deň bolan mis (II) sulfidi we kaliý hloridi emele gelýär:



Soňra M. W. Lomonosow öz pikiriniň dogrudygyny tejribe üsti bilen tassyklaýar. Lomonosowyň işinden habarsyz bu kanuny fransuz himigi A. Lawuazýe hem oňa garaşsyz ýagdaýda düzýär. Ol himiki reaksiýalarda maddalaryň diňe umumy massasy däl-de, eýsem, täsirleşýän maddalaryň düzümine girýän elementleriň her biriniň hem massasynyň üýtgemeyändigini görkezýär.

Maddalaryň massasynyň saklanma kanunyň atom-molekulýar taglymaty nukdaýnazaryndan hem düşündirmek bolýar: *himiki reaksiýalarda atomlaryň hemme görnüşleriniň mukdary üýtgemän galýar*, sebäbi atomlar täzedan emele hem gelmeýärler we ýok bolup hem gitmeýärler. Eger-de berlen atomyň massasy durnukly

bolýan bolsa, onda şol bir atomlardan durýan reaksiýa girýän maddalaryň massasy, şol bir atomlardan durýan reaksiýa önümleriniň massasynyň jemine deňdir.

Maddalaryň massasynyň saklanma kanuny himiki reaksiýalaryň deňlemelerini ýazmaga we şol deňlemeler boýunça hasaplar geçirmäge esas bolup durýar.

XIX asyryň başlarynda fransuz alymy J. Prust düzümiň hemişelik kanunyny açýar: onda her bir madda tebigatda duşýan ýerine, alnyş usullaryna garamazdan özüne mahsus bolan düzümlü bolmaly. Ilkibaşda bu kanun hemme himiki maddalar üçin umumy diýlip hasaplanylýdyr.

Himiýanyň ösmegi bilen bu kanunyň umumy dældigi anyklanylýar. Mysal üçin, kristallik maddalaryň köpüsiniň düzümi alnyş usullaryna laýyklykda dürli hili bolup biler. Demir (II) oksidiniň sada formulasyny şeýle ýazýarys: FeO , hakykatda bolsa onuň düzümi $\text{Fe}_{(0,89)}\text{O}$, $\text{Fe}_{(0,91)}\text{O}$, $\text{Fe}_{(0,93)}\text{O}$ we ş.m. bolup biljekdigi anyklanyldy.

Düzümiň hemişelik kanunyna tabyn bolýan maddalara, düzümi hemişelik birleşmeler ýa-da *daltonidler*, düzümi hemişelik däl birleşmelere bolsa, *bertollidler* diýlip at berilýär. Daltonidlere molekulýar gurluşy bar bolan birleşmeler, H_2O , SO_2 , H_2S , HCl degişli edilýär. Bertollidler, köplenç, metallaryň kislorod, kükürt, azot, fosfor, uglerod bilen bolan birleşmeleridir.

Şoňa görä-de, düzümiň hemişelik kanunyny şeýle teswirlemek bolar: *molekulýar gurluşlary bolan himiki birleşmeler, olaryň alnyş usullaryna garamazdan, hil we mukdar düzümleri boýunça birmeňzeşdirler.*

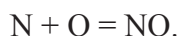
Köp elementler bir-birleri bilen birleşip, birnäçe maddalary emele getirip bilýärler. Olaryň her biri üçin ol elementleriň massasynyň bellibir gatnaşygy bardyr. Meselem, uglerod kislorod bilen iki sany birleşmäni emele getirýär. Olaryň biriniň – uglerod (II) oksidiniň CO massa düzümi 42,88% ugleroddan we 57,12% kisloroddan ybaratdyr. Beýlekisi – uglerodyň (IV) dioksidi CO_2 bolup, ol bolsa, 27,29% ugleroddan we 72,71% kisloroddan düzüldür. Şular ýaly birleşmeleri öwrenip, J. Dalton (1803-nji ý.) massalaryň gatnaşyk kanunyny anyklady: *eger-de iki sany element öz aralarynda birnäçe birleşmäni emele getirýän bolsa, onda bu birleşmelerdäki elementleriň biriniň şol bir massasyna beýleki elementiň gabat gelýän massasy birmeňzeş dälendir we olaryň gatnaşyklary uly bolmadyk bitin sanlardyr.* Ýokarda getirilen mysaldan görnüşi ýaly, uglerodyň oksidlerinde (CO we CO_2) uglerodyň bir massa bölegine kislorodyň dürli mukdarlary gabat gelýär: CO -da $57,12:42,88=1,33$; CO_2 -de bolsa, $72,71:27,29=2,66$ we olaryň özara gatnaşyklary bolsa 1:2-ä deňdir. Bu kanunyň açylmagy maddalaryň gurluşynyň atom nazaryýetiniň dogrudygyny subut etdi. Bu kanun birleşmeleriň düzümine elementleriň kesgitli böleginiň girýändigini görkezdi.

Birleşmeleriň formulalaryny takyk ýazmak meselesini çözmäge Ž. Geý-Lýus-sagyň 1805-nji ýyldan başlap, gazlaryň göwrümi bilen baglanyşykly işleri diýseň

uly ýardam berýär. Ol gazlaryň termiki giňelme kanunyny açýar. Bu kanuna görä temperatura 1 gradus üýtgände gazyň göwrümi 0 gradusdakydan $1/273$ üýtgeýär. Gazlaryň arasynda bolup geçýän himiki reaksiýalardaky göwrüm gatnaşyklaryny öwrenmek boýunça işleriniň netijelerini jemläp, 1808-nji ýylda Geý-Lýussak göwrüm gatnaşyklarynyň kanunyny açýar. Oňa laýyklykda üýtgedilmeyän daşky şertlerde (temperaturada we basyşda) *hemişelik, ýagny üýtgewsiz daşky şertlerde reaksiýa (täsirleşmä) girýän gazlaryň göwrümleri özaralarynda we emele gelen gaz görnüşli önümleriň göwrümlerine uly bolmadyk bitin sanlar ýaly gatnaşýarlar*. Bu kanun hemmeleriň ünsüni özüne çekdi, sebäbi onuň kömegi bilen atomlaryň massalarynyň bitewi bahalaryny anyklamagy niýet edilyärdi. Bu kanun elementleriň atom massasyny kesgitlemek üçin ulanylmaga başlanylýar.

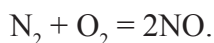
Şol wagtlar himikleriň arasynda uly abraýdan peýdalanýan Berselius we onuň yz ýanyndan beýleki alymlaryň aglabasy elementar gazlaryň (ýagny sada maddalardan ybarat bolan gazlaryň) deň göwrümlerinde atomlaryň birmeňzeş sany bardyr diýen iň ýönekeý çaklamany kabul edýärler. Bu ýerden elementleriň atomlarynyň massalarynyň biri-birlerine olaryň gaz halyndaky deň göwrümleriniň massalary ýaly gatnaşýandyklary gelip çykýar.

Ýöne bu täze düşünje köp halatlarda tejribeden alnan maglumatlara gabat gelmeýär. Meselem, azot bilen kislorod aşakdaky ýaly täsirleşmä girmeli:



Görşümüz ýaly, bir göwrüm azotdan, bir göwrüm kisloroddan, jemi iki göwrümden bir göwrüm azot oksidi emele gelmeli. Emma ölçegleriň görkezişine görä bu beýle däl, çünki gazlaryň göwrümi üýtgewsiz, ýagny 2 göwrüme deň bolup galýar. Başgaça aýtsak, iki göwrümlü başlangyç gazlardan iki göwrümlü täsirleşmäniň önümi, ýagny 2NO emele gelmeli. Şeýle ýagdaý beýleki gazlar bilen bolan täsirleşmelerde hem ýüze çykýar. Munuň dogry çözgüdini tapmaga 1811-nji ýylda italýan alymy A. Awogadronyň açan kanuny kömek edýär.

Ol 1808-nji ýylda gazlaryň göwrüm gatnaşyklarynyň kanunyny açýar. Ol kanun şeýle teswirlenýär: *birmeňzeş daşky şertlerde ähli gazlaryň deň göwrümlerinde deň sanly molekulalar bolýar*. Görşümüz ýaly, bu gipoteza himiýa ylmyna täze molekula düşünjesini girizýär. *Molekula* – bular özbaşdak, durnukly, özüni saklap bilmäge ukyply maddanyň kiçijik bölekleridir. Awogadro gazlaryň molekulalary bir atomdan däl-de, iki atomdan durýar diýip, dogry hasaplapdyr. Şonda ýokardaky azotyň kislorod bilen bolan täsirleşmesini şeýle aňladýarys:



Bu ýagdaýda dogrudan hem iki göwrümlü başlangyç gazlardan 2 göwrümlü gaz önümi emele gelýär. Şeýle hem bu täze açyşyň esasynda Geý-Lýussagyň beýleki

tejribeleriniň netijeleri hem dogry tassyklama alypdyr. Emma Awogadronyň bu gipotezasy birbada kabul edilmeyär. Muňa has hem Dalton, Berselius dagylar garşy çykypdyrlar.

Berseliusyň elektrohimiiki nazaryýetine görä, birmeňzeş zarýadly atomlar biri-gip, molekula emele getirip bilmeýärler. Emma 1840–1860-njy ýyllarda himiýanyň, galyberse-de organiki himiýanyň täze açyşlary we Berseliusyň elektrohimiiki nazaryýetiniň ýykylmagy, Awogadronyň gipotezasynyň dogrudygyna we onuň kanun hökmünde ykrar edilmegine getirýär. Şeýlelikde, atom, molekula düşüňjeleri ylymda mäkäm ornaşýarlar.

Bu kanundan örän gerekli netije gelip çykýar, çünki islendik gazyň 1 moly N_A molekula saklaýan bolsa, onda islendik gazyň 1 *moly* birmeňzeş şertlerde, birmeňzeş göwrüm tutarlar. Diýmek, eger-de maddalar gaz görnüşli bolsalar we birmeňzeş daşky şertlerde (temperaturada we basyşda) olaryň molýar massalary deň göwrümleri eýelemeli. Kadaly (normal) şertlerde, ýagny $273,15\text{ K}$ ($\approx 273\text{ K}$) temperaturada we $101,325\text{ Pa}$ ($\approx 0,1\text{ MPa}$) basyşda islendik gazyň 1 molunyň eýeleýän göwrümini hasaplalyň. Tejribelerden belli bolşy ýaly, şeýle şertlerde wodorodyň 1 litriniň massasy $0,0899\text{ g}$, 1 litr kislorodyň massasy $1,4290\text{ g}$, 1 litr azotyň massasy $1,2505\text{ g}$. Olaryň mol massalary, deňşlilikde: $2,016$; $32,00$ we $28,02$ bolýarlar. Maddanyň mol massasyny onuň 1 litriniň massasyna bölüp, ýagdaýlaryň ählisinde iş ýüzünde şol bir sany, ýagny $22,4$ -i alarys. Şeýlelikde, *islendik gazyň 1 moly kadaly (normal) şertlerde $22,4\text{ litr (L)}$ göwrümi eýeleýär.*

Bu san – gazyň mol göwrümi, ony ýatda saklamaly, çünki onuň esasynda islendik gazyň kadaly şertlerdäki 1 litriniň (diýmek, islendik beýleki göwrüminiň) massasyny aňsatlyk bilen hasaplap bolýar, bu bolsa beýleki maglumatlary ýatda saklamakdan boşadýar.

Mysal. 200 ml hloruň kadaly şertlerdäki massasyny hasaplalyň. Hloruň molýar massasy $70,9\text{ g}$ -a deň. 1 litriniň massasy $70,9:22,4=3,165\text{ g}$. 200 ml -iň massasy $3,165:5=0,633\text{ g}$ -a barabar bolar.

Bu hasaplamany temperaturanyň we basyşyň kadaly (normal) şertlerden tapawutlanýan halatlarynda hem geçirse bolýar. Munuň üçin Klapeýron-Mendeleyew deňlemesinden peýdalanylsa has amatly bolar:

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T,$$

bu ýerde p – gazyň basyşy (Pa), V – gazyň göwrümi (L), m – gazyň molýar massasy (g), R – uniwersal gaz hemişeligi [$R=8,31434\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$], T – absolýut temperatura ($\text{K}=273+^{\circ}\text{C}$).

Bellenilip geçilişi ýaly, kadaly (normal) şertlerde durnukly $V_m^0 = 22,4 \text{ L/mol}$ ululyga *gazlaryň molýar göwrümi* diýlip at berilýär. Islendik şertde gazlaryň mol göwrümi, onuň berlen şertde mukdary, gazyň göwrüm gatnaşygyna deňdir:

$$V_m = V(B) \cdot n(B); \quad (1.3)$$

$$V_m^0 = u^0(B) \cdot n(B), \quad (1.4)$$

bu ýerde V_m we $V(B)$ – islendik şertde molýar göwrüm we B gazyň göwrümi, V_m^0 – B gazyň kadaly şertdäki göwrümi, $n(B)$ – B gazyň madda mukdary.

Awogadro kanunundan ugur alynsa, onda iki gazyň (1-nji gazyň we 2-nji gazyň) göwrümi durnukly şertlerde deň bolsa, ýagny

$$V(1) = V(2),$$

onda gazlaryň molekulalarynyň sany hem deňdir ýa-da $N(1) = N(2)$.

(1.1) formula esasynda alarys:

$$n(1) \cdot N_A = n(2) \cdot N_A.$$

(1.2) formuladan peýdalanyp, aşakdaky ýaly ýazýarys:

$$m(1) \cdot M(1) = m(2) \cdot M(2)$$

ýa-da

$$\frac{m(1)}{m(2)} = \frac{M(1)}{M(2)},$$

$\frac{m(1)}{m(2)} = D$ bilen belläp aşakdaky formulany alarys:

$$D = \frac{M(1)}{M(2)}, \quad (1.5)$$

bu ýerde D – birinji gazyň ikinji gaza görä otnositel dykzylygy, $M(1)$ we $M(2)$, degişlilikde, birinji we ikinji gazlaryň mol massasy.

Şeýlelikde, eger-de göwrümleri deň bolan gazlaryň birmeňzeş şertlerde molekulalarynyň sany deň bolýan bolsa, onda bir gazyň molekulasyň massasynyň beýleki molekulanyň massasyna bolan gatnaşygynyň birinji gazyň käbir göwrüminiň massasynyň ikinji gazyň edil şonuň ýaly göwrüminiň massasyna bolan gatnaşygy ýalydygy aýdyň görnüp dur. Bir gazyň berlen göwrüminiň massasynyň beýleki bir gazyň şonuň ýaly göwrüminiň massasyna bolan gatnaşygyna birinji gazyň ikinji gaza görä *dykzylygy* diýilýär. Wodorod in ýeňil gaz bolandygy sebäpli, beýleki maddalaryň otnositel molekulýar massalary onuň massasynyň esasynda kesgitlenilse amatly bolýar. Wodoroda görä dykzylyk $D(\text{H})$ bilen belgilenýär. Aýdylanlardan, barlanylýan gazyň molekulýar massasynyň $[M(X)]$ wodorodyň molekulýar mas-

sasyna $[M(H)]$ bolan gatnaşygynyň berlen gazyň wodoroda görä dykzlygydygy gelip çykýar:

$$\frac{M(X)}{M(H)} = D(H) \quad \text{ýa-da} \quad M(X) = M(H) \cdot D(H).$$

Indi wodorodyň molekulasyň näçe atomdan ybaratdygyny kesgitlemek galýar, çünki molekulýar we atom massalary üçin birligi saýlap almaklyk şoňa bagly bolup durýar. Sebäbi şeýle birlik hökmünde wodorodyň in kiçijik bölejiginiň – onuň atomynyň massasyny kabul etmek oňaýlydyr.

Bu mesele Geý-Lýussagyň işleriniň esasynda çözülýär. Meselem, wodorodyň hlor bilen täsirleşmesinde (reaksiýasynda) wodorodyň bir göwrüminden we hloruň bir göwrüminden hlorly wodorodyň iki göwrümi emele gelýär. Wodorodyň we hloruň atomlylygyna baglylykda olaryň arasyndaky reaksiýa aşakdaky deňlemeleriň haýsy hem bolsa, biri bilen şekillendirilmeli:

- 1) $H + Cl = HCl$;
- 2) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$;
- 3) $H_3 + Cl_3 = 3HCl$ we ş.m.

Tejribäniň netijesini ikinji deňlemäniň kanagatlandyryandygy mese-mälim görnüp dur. Edil şunuň ýaly-da, wodorodyň kislorod, azot we ş.m. bilen täsirleşmelerindäki (reaksiýalaryndaky) göwrüm gatnaşyklaryny diňe onuň molekulasyň iki atomlydygynyň esasynda düşündirip bolýar.

Şeýlelikde, eger-de wodorod atomynyň massasy birlik hökmünde kabul edilse, onda onuň molekulasyň massasy $[M(H)]$ ikä deň bolar we molekulýar massalary hasaplamagyň formulasy

$$M(X) = 2 \cdot D(H), \quad (1.6)$$

görnüşe geler, ýagny *gaz halyndaky maddanyň molekulýar massasy onuň wodoroda görä dykzlygynyň iki essesine deňdir*. Diýmek, gaz halyndaky maddanyň molekulýar massasyny kesgitlemek üçin onuň käbir göwrüminiň massasyny we şonuň ýaly göwrümdäki wodorodyň massasyny bilmek ýeterlik bolup durýar.

M y s a l. Gaz haldaky hloruň käbir göwrüminiň massasy 1,5805 g-a deň boldy. Şol şertlerde şonuň ýaly göwrümdäki wodorodyň massasy 0,0449 g. Hloruň molekulýar massasyny tapmaly.

Ç ö z ü l i ş i. Hloruň wodoroda görä dykzlygy $1,5805 : 0,0449 = 35,2$ -ä deň bolar. Onuň molekulýar massasy dykzlygyň iki essesine deň, ýagny $2 \cdot 35,2$ ýa-da 70,4.

Kähalatlarda gazlaryň molekulýar massalary olaryň howa görä otnositel dykzlygyndan hem peýdalanylyp hasaplanylýar. Howa birnäçe gazdan ybarat garyn-

dy bolsa-da, howanyň wodoroda görä dykzlygy boýunça kesgitlenilýän *howanyň ortaça molekulýar massasy* barada aýdyp bolar. Howanyň şeýle usul bilen tapylan molekulýar massasy 29-a deňdir:

$$M(\text{gaz}) = 29 \cdot D(\text{howa}). \quad (1.7)$$

Gazlaryň wodoroda we howa görä otnositel dykzlygy tejribe arkaly kesgitlenilýär. Gazlaryň dykzlygy belli bolsa, olaryň molekulýar massasyny hasaplap çykarmak bolar.

Awogadro kanunyna laýyklykda islendik gazyň 1 molunyň gowrümü kadaly şertlerde (0°C ; 1 atm) 22,4 litre deňdir. Eger-de mol gramda aňladylyan bolsa, onda 1 mol maddanyň massasy onuň san taýdan molekulýar massasyna deň bolan gramdaky mukdarydyr. Meselem:

$$1\text{ mol H}_2 = 2\text{ g}; 1\text{ mol O}_2 = 32\text{ g}; 1\text{ mol N}_2 = 28\text{ g we ş.m.}$$

Kadaly (normal) şertlerde islendik gazyň dykzlygyny onuň molýar massasynyň we göwrüminiň (22,4 L) üsti bilen aşakdaky formula boýunça tapmak bolýar. Kislorodyň dykzlygy:

$$D_{\text{O}_2} = \frac{M_{\text{O}_2}}{22,4} = \frac{32}{22,4} = 1,43.$$

Kömürturşy gazynyň CO_2 dykzlygy:

$$D_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{22,4} = \frac{44}{22,4} = 1,96.$$

Azotyň N_2 dykzlygy:

$$D_{\text{N}_2} = \frac{M_{\text{N}_2}}{22,4} = \frac{28}{22,4} = 1,25.$$

Geçen asyryň başlarynda (1906-njy ýylda) molekulýar we atom massalarynyň birligi hökmünde kislorod atomynyň massasynyň 1/16 bölegi kabul edilip («kislorod birligi» ulanylyp) başlanyldy. Bu has amatlyrak boldy, çünki elementleriň aglabasynyň atom massasy bitin görnüşde ýakynlaşýardy. Ýöne wodorodyň atom massasynyň 1,008 we onuň molekulýar massasynyň bolsa, 2,016 bolýandygy belli boldy. Şeýlelikde, molekulýar massalaryň has takyk bahalaryny almak üçin hasaplamalary

$$M(X) = 2,016 \cdot D(\text{H}),$$

(hloruň molekulýar massasyny 70,9 edýän) formula boýunça amala aşyrmaly bolýar. Ýöne amaly meseleleriň aglaba köpüsi üçin şeýle takyklyk zerur hem däl.

Häzirki döwürde (1962-nji ýyldan başlap) otnositel molekulýar we atom massalaryň birligi hökmünde uglerod atomynyň in köp ýaýran (^{12}C izotopy diýlip atlandyrylýan) görnüşiniň massasynyň 1/12 bölegi kabul edilýär. Şeýle «uglerod

birligi» fiziki we himiki hasaplamalaryň bitewi esasyň döredýär (öňler şeýle bitewilik ýokdy). Elementleriň aglabasynyň amaly atom massalary massanyň bu täze atom birligine (m.a.b.) geçilende üýtgemedi.

Şeýleklik bilen, elementleriň tapylan atom massalary ähli elementler üçin periodiki sistemanyň tablisasynda getirilýär. Şol tablisada wodorodyň otnositel atom massasy 1, kislorodyňky 16, azotyňky 14-e deňdir. Onda, meselem, suwuň molekulýar massasy aşakdaky ýaly hasaplanyp bilner:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 2 + 16 = 18.$$

Uglerod birliginiň esasynda maddanyň mukdarynyň birligi hökmünde mol düşüňjesi teswirlenilýär. *Mol diýlip, massasy 0,012 kg bolan ^{12}C izotopynda näçe atom bar bolsa, maddanyň şonça bölejiklerini (atomlary, molekulalary we ş.m.) düzüminde saklaýan maddanyň mukdaryna aýdylýar.* Atomlaryň bu sany ýokary takyklykda bellidir we takmynan, $6,02 \cdot 10^{23}$ -e deňdir.

§ 1.5. Walentlilik we elementleriň okislenme derejesi (ýagdaýy)

Walentlilik. Walentlilik elementiň atomynyň bellibir sanda himiki baglanyşyklary emele getirmek ukybydyr. Şol bir elementiň atomy beýleki elementiň atomlarynyň diňe bellibir sany bilen birleşip bilýär. Bu düşüňje himiýanyň esasy düşüňjeleriniň biridir.

Walentlilik baradaky düşüňjeler Daltonyň, Bertlonyň, Berseliusyň işlerinde ilkinji başlangyçlary alýar. Walentlilik diýen düşüňje ýörite himiýa ylmyna 1853-nji ýylda E. Franklend girizýär. Ol käbir organiki täsirleşmeleri öwrenende, walentligi şu aşakdaky kesgitlemäni berýär: *bir elementiň atomynyň beýleki elementiň atomynyň bellibir sanyny birleşdirip ýa-da onuň ornuny tutup bilmek ukybyna walentlilik diýilýär.*

Belläp geçişimiz ýaly, walentlilik diýlip, berlen elementiň atomynyň beýleki elementiň atomlarynyň kesgitli bir sanyny birikdirmek ýa-da ornuny tutmak ukybyna düşünilýär. Şonuň üçin hem, walentligiň ölçegi bolup berlen atomyň beýleki atomlar bilen emele getiren himiki baglanyşyklarynyň sany bolup biler. Şeýleklikde, häzirki döwürde *himiki elementiň walentligi* diýlip, adatça, onuň himiki baglanyşyklary emele getirmek ukyby (has takyk manyda – onuň ukybynyň ölçegi) göz önüne tutulýar. Walentlilik birligi hökmünde wodorodyň atomy kabul edildi, ýagny onuň walentligi 1-e deňdir. Başgaça aýdylanda, elementiň walentligi onuň näçe sany wodorod atomyny birleşdirip ýa-da onuň ornuny tutup bilmekligi bilen kesgitlenilýär. Meselem, duz kislotasynda (HCl birleşmede), hlor wodorodyň

bir atomy bilen birleşendir. Şonuň üçin, bu birleşmede hlor bir walentlidir. Suwuň molekulasynda, ýagny H_2O birleşmesinde kislorod iki walentlidir, sebäbi ol wodorodyň iki atomyny özüne birleşdirýär.

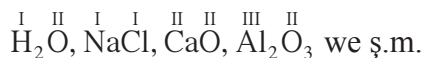
Şeýlelikde, häzirki wagtda elementiň walentligi, onuň başga elementiň atomy bilen emele getiren baglanyşyklarynyň sany bilen kesgitlenilýär. Onuň emele getirjek baglanyşyklarynyň sany bolsa, tak elektronlaryň sanyna deň bolýar.

Elementleriň okislenme derejesi (ýagdaýy). Köplenç, himiki birleşme emele gelende bir element elektronlaryny berýär, beýleki element bolsa şol elektronlary kabul edýär. Netijede, olardan çylşyrymly molekula emele gelýär. Şunlukda, elektronlaryny beren atom položitel, elektronlary kabul eden atom bolsa otrisatel zarýadlanýar. Şunlukda, emele gelen zarýada *okislenme derejesi* diýilýär. Häzirki wagtda elementiň okislenme derejesini görkezmek üçin + (plýus), – (minus) alamat belgileri ulanylýar, çünki elementleriň elektrootrisatelligi baradaky düşüňjeden peýdalanyň, atomyň birleşmedäki ýagdaýyna mukdar taýdan baha berip bolýar. Ol walentliligiň mukdar häsiýetnamasydyr. Okislenme derejesi diýlip, birleşme ionlardan ybarat diýlen çaklamadan ugur alnyp hasaplanan atomyň birleşmedäki elektrik zarýadyna düşünilýär, ýagny molekulada hemme baglanyşyklar ion baglanyşygy hasap edilip, atomyň molekuladaky şertleýin zarýadyna okislenme derejesi ýa-da *okisleniş sany* diýilýär. Tutuş molekula bitewiligine elektroneýtral bolup, ondaky atomlaryň položitel okislenme derejeleriniň jemi, otrisatel okislenme derejeleriniň jemine deňdir.

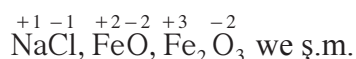
Sada maddalarda atomlaryň okislenme derejesi nola deňdir, ion birleşmelerde atomlaryň okislenme derejesi, onuň zarýadynyň ululygyna deňdir. Ion baglanyşykly molekulalarda elektronyny beren atom položitel (+), elektrony kabul edip alan atom otrisatel (–) okislenme derejesini eýeleýärler.

Okislenme derejesi, esasan, ion we kowalent polýar baglanyşykly birleşmeler üçin mahsusdyr. Ol şol halatlarda san taýdan walentlilik bilen gabat gelýär. Molekulada položitel we otrisatel zarýadlar ululygy boýunça özara deňdirler we şonuň üçin molekulanyň umumy zarýady nola deňdir, ýagny molekula elektroneýtraldyr (elektrobitarapdyr).

Meselem, NaCl birleşmesinde $\text{Na}(+1)$, $\text{Cl}(-1)$ zarýadlydyr. Netijede, NaCl molekulasyynyň umumy zarýady $z_{\text{NaCl}} = +1 - 1 = 0$. Atomlaryň walentligi, köplenç, zarýadsyz rim san belgileri (sifralary) arkaly elementiň atomlarynyň ýokarsynda ýazylýar. Meselem:



Okislenme derejeleri bolsa zarýadlaryň alamatlary goýlup ýazylýar:



Bu ýerde täsirleşme netijesinde atomlaryň gurluşynda elektronlaryň berilmegi ýa-da kabul edilmegi zerarly položitel zarýadlanan ýadro bilen onuň daşyndaky otirisatel zarýadlanan elektronlaryň özara deňligi bozulýar we atomda položitel ýa-da otirisatel zarýad emele gelýär. Şeýle bolansoň, çylşyrymly birleşmeleriniň molekulýar formulasy şol molekulany düzýän atomlaryň zarýadlarynyň, ýagny okislenme derejeleriniň esasynda ýazylýar. Meselem, kükürt kislotasynyň formulasynda H_2SO_4 wodorod (+1), kükürt (+6), kislorod (−2) okislenme derejelidir. Şonuň üçin H_2SO_4 molekulasyynyň umumy zarýady nola deňdir. Sebäbi molekulanyň umumy zarýady oňa girýän ähli atomlaryň zarýadlarynyň algebraik jemine deňdir. Meselem:

$$z(\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{+6-2}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4) = 2 \cdot (+1) + 1 \cdot (+6) + 4 \cdot (-2) = \\ = +2 + 6 - 8 = 8 - 8 = 0;$$

$$z(\overset{+1}{\text{H}}_3\overset{+5-2}{\text{P}}\overset{-2}{\text{O}}_4) = 3 \cdot (+1) + 1 \cdot (+5) + 4 \cdot (-2) = \\ = +3 + 5 - 8 = 8 - 8 = 0;$$

$$z(\overset{+1+5-2}{\text{H}}\overset{+5-2}{\text{N}}\overset{-2}{\text{O}}_3) = 1 \cdot (+1) + 1 \cdot (+5) + 3 \cdot (-2) = \\ = +1 + 5 - 6 = 6 - 6 = 0.$$

Diýmek, şundan ugur alyp islendik molekulada bir elementiň näbelli okislenme derejesini molekuladaky beýleki zarýady belli bolan elementleriň üsti bilen tapmak mümkin. Meselem, N_2O_3 molekulasynda azotyň okislenme derejesini tapalyň. Munuň üçin azotyň okislenme derejesini x bilen aňladýarys we ýokardaky ýaly bir näbellili deňlemäni düzýäris:

$$z(\overset{x}{\text{N}}_2\overset{-2}{\text{O}}_3) = 2 \cdot x + 3 \cdot (-2) = 2 \cdot x - 6.$$

Öňki aýdyşymyz ýaly, molekulanyň umumy zarýady 0-a deň bolmaly. Onda ýazýarys:

$$2 \cdot x - 6 = 0, \quad 2 \cdot x = 6; \quad x = \frac{6}{2} = 3.$$

Diýmek, $x=+3$, ýagny azotyň zarýady +3-e deň ekeni. Şeýle usul bilen şol bir elementiň birleşmelerdäki dürli okislenme derejelerini hem tapyp bolýar. Meselem, Fe_2O_3 we FeO birleşmelerinde demriň okislenme derejesini tapalyň:

$$z(\overset{x}{\text{Fe}}_2\overset{-2}{\text{O}}_3) = 2 \cdot x + 3 \cdot (-2) = 2 \cdot x - 6; \quad 2 \cdot x - 6 = 0; \quad 2 \cdot x = 6; \quad x = +3.$$

$$z(\overset{x}{\text{Fe}}\overset{-2}{\text{O}}) = 1 \cdot x + 1 \cdot (-2) = 1 \cdot x - 2; \quad 1 \cdot x - 2 = 0; \quad 1 \cdot x = 2; \quad x = +2.$$

Diýmek, demriň okislenme derejesi FeO birleşmesinde +2, Fe_2O_3 birleşmesinde bolsa +3. Şeýle dürli walentligi ýüze çykarýan elementler başga-da köpdür.

Şu usul arkaly başgaça, birleşmelerde elementiň okislenme derejesi boýunça, onuň atom sanyny hem tapyp bolýar. Bu ýerde öňki ýaly näbellili deňleme düzül-

ýär. Ýöne, atomyň gözlenýän sany x bilen belgilenilýär. Meselem, P_xO_5 molekulasyna fosforyň atom sanyny tapalyň:

$$z\left(\overset{+5}{P}_x\overset{-2}{O}_5\right) = x \cdot (+5) + 5 \cdot (-2) = 5 \cdot x - 10; 5 \cdot x - 10 = 0; 5 \cdot x = 10; x = 2.$$

Diýmek, molekula P_2O_5 görnüşe eýedir. Şu usul bilen köp elementli has çylşyrymly birleşmelerdäki elementleriň okislenme derejesini ýa-da atom sanyny tapmak mümkindir. Meselem, $Ca_5F(PO_4)_3$ birleşmesinde fosforyň okislenme derejesini tapmak gerek bolsun. Onuň üçin aşakdaky deňlemäni düzýäris:

$$\begin{aligned} \overset{+2}{Ca}_5\overset{-1}{F}\left(\overset{x-2}{PO}_4\right)_3 &= 5 \cdot (+2) + 1 \cdot (-1) + 3 \cdot [x + 4 \cdot (-2)] = \\ &= 10 - 1 + 3 \cdot (x - 8) = 9 + 3 \cdot x - 24 = 3 \cdot x - 15; \\ 3 \cdot x - 15 &= 0; 3 \cdot x = 15; x = +5. \end{aligned}$$

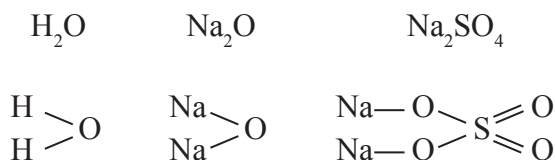
Diýmek, $Ca_5F(PO_4)_3$ birleşmesinde fosfor P^{+5} zarýadlydyr. Dürli himiki elementleriň walentlikleri dürli-dürlüdür. Metal diňe položitel zarýadlydyr, sebäbi olar birleşme emele getirenlerinde diňe elektronlary berýärler we netijede, položitel zarýadlanýarlar. Metallaryň we beýleki elementleriň maksimal položitel zarýady onuň periodiki sistemadaky ýerleşýän toparynyň tertip belgisine (nomerine) deňdir. Meselem:



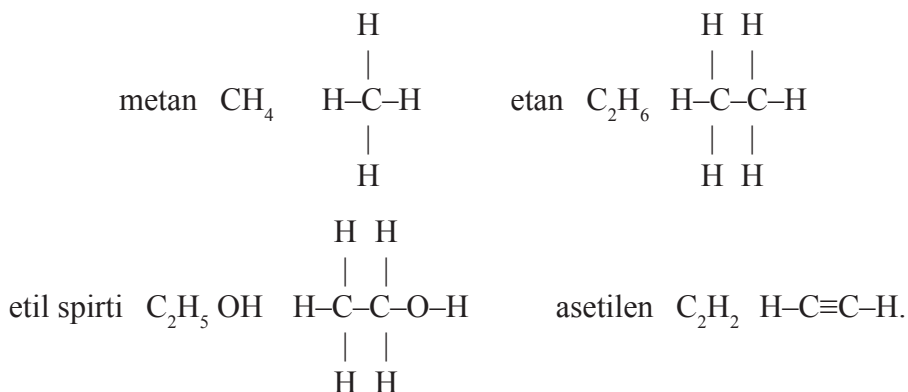
Emma köp elementler (C, N, P, S we ş.m.) görkezilenden pes walentligi hem ýüze çykaryp bilýärler: kislorod hemişe -2 okislenme derejä eýedir. Has güýçli otrisatel okislenme derejeleri 7-nji toparyň elementleri Cl^{1-} ; Br^{1-} ; I^{1-} ýüze çykarýarlar.

Emma olardan, meselem, hlor Cl atomy $+1$; $+3$; $+5$; $+7$ okislenme derejelerini ýüze çykaryp bilýär. Hiç hili walentligi ýüze çykarmaýan, ýagny himiki täsirleşmelere gatnaşmaýan 8-nji toparyň elementleridir: Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Bulara şonuň üçin **inert gazlary** diýilýär. Olaryň walentligi 0-a deňdir.

Walentlilik diýen düşüňjäniň himiýada ähmiýeti uludyr, sebäbi ähli birleşmeler walentlilik esasynda emele gelyärler we ýazylýarlar. Walentlilik, esasan hem, birleşmeleriň gurluş formulasynda äşgär görünýär. Meselem:



Görşümüz ýaly, gurluş formulada atomyň ýanyndaky her bir çyzyjak bir walentligi aňladýar. Şeýle bolansoň ýokardaky formulalarda wodorod atomyňa 1, kisloroda 2 we kükürde 6 çyzyk birleşýär. Şol çyzyklara **baglanyşyk** diýilýär. Her çyzyk iki elektronyň bardygyny aňladýar. Bu usul has-da organiki birleşmeler ýazylanda giňden ulanylýar. Meselem:



Görnüşine görä, her elementiň atomyna birleşýän çyzyklaryň sany şol elementiň walentligini aňladýar. Walentligi bilmezden himiki formulalary we reaksiýanyň deňlemelerini dogry ýazmak mümkin däldir.

§ 1.6. Ekwiwalent hakynda düşünje

Ekwiwalentlilik kanuny. Himiýada maddanyň mukdary hökmünde *ekwiwalent* hem mol bilen bir hatarda aňladylýar. Täsirleşýän maddalar ýa-da elementler islendik gatnaşykda däl-de, diňe ekwiwalent gatnaşykda täsirleşýärler (reagirleşýärler). Ekwiwalentlilik kanunyna laýyklykda, ähli maddalar öz aralarynda ekwiwalentlerine proporsional bolan massa gatnaşygynda täsirleşýärler. Eger-de bir maddanyň massasy m_1 , ekwiwalent massasy bolsa E_1 , beýleki maddanyň massasy we ekwiwalent massasy, deňşililikde, m_2 we E_2 arkaly belgilesek, onda olar aşakdaky proporsiýa boýunça reagirleşýärler:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2} \quad \text{ýa-da} \quad m_1 \cdot E_2 = m_2 \cdot E_1. \quad (1.8)$$

Diýmek, bir maddanyň m_1 massasy, E_1 ekwiwalent massasy we beýleki maddanyň E_2 ekwiwalent massasy belli bolsa, şol beýleki maddanyň täsirleşmä harç bolýan m_2 massasy aşakdaky formula boýunça tapyp bolýar:

$$m_2 = \frac{E_2}{E_1} \cdot m_1.$$

1-nji mysal. 4 g kislorod bilen näçe gram wodorod birleşip biler?

Çözülişi. Ekwiwalentlik kanunynyň formulasy boýunça tapýarys:

$$m_{\text{H}_2} = \frac{E_{\text{H}_2}}{E_{\text{O}_2}} \cdot m_{\text{O}_2} = \frac{1}{8} \cdot 4 = 0,5 \text{ g}.$$

Diýmek, 4 g kislorod bilen doly täsirleşmek üçin 0,5 g wodorod gerek.

2-nji mysal. 0,420 g MgO birleşmesinde 0,253 g Mg bar bolsa, onda şol Mg elementiniň ekwiwalent massasyny tapmaly.

Çözülişi. 0,420 g MgO birleşmesinde bar bolan kislorodyň massasyny tapýarys:

$$m_{\text{O}} = m_{\text{MgO}} - m_{\text{Mg}} = 0,420 - 0,253 = 0,167 \text{ g.}$$

Onda ekwiwalentlik kanunyna laýyklykda:

$$\frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{O}}} = \frac{E_{\text{Mg}}}{E_{\text{O}}}.$$

Bu ýerden:

$$E_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{O}}} \cdot E_{\text{O}} = \frac{0,253}{0,167} \cdot 8 = 12,11 \text{ g.}$$

Diýmek, $E_{\text{Mg}} = 12,11 \text{ g.}$

3-nji mysal. AgCl birleşmesinde 75,26 % Ag we 24,74 % Cl bar. Eger-de kümüşüň ekwiwalent massasy $E_{\text{Ag}} = 107,88 \text{ g}$ bolsa, hlor elementiniň ekwiwalent massasyny E_{Cl} tapmaly.

Çözülişi.

$$\frac{m_{\text{Ag}}}{m_{\text{Cl}}} = \frac{E_{\text{Ag}}}{E_{\text{Cl}}}.$$

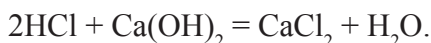
Bu ýerden m_{Ag} we m_{Cl} deregine olaryň, degişlilikde, % mukdaryny ýazyp bileris, sebäbi % hem massa mukdaryny aňladýar.

Onda

$$\frac{75,26}{24,74} = \frac{107,8}{E_{\text{Cl}}}; E_{\text{Cl}} = \frac{24,74}{75,26} \cdot 107,8 = 35,46 \text{ g.}$$

Diýmek, $E_{\text{Cl}} = 35,46 \text{ g.}$

Maddanyň ekwiwalenti diýlip, *şol maddanyň bellibir şertli bölejigine, ýagny berlen reaksiýada bir wodorod atomynyň ýa-da ionynyň ornuny tutup bilmek ukybyna* aýdylýar. Mysal üçin, aşakdaky reaksiýada hlorly wodoroddaky wodorodyň iki atomy kalsiý gidroksidiniň $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ bir bölegine harçlanypdyr:



Diýmek, wodorodyň bir atomy kalsiý gidroksidiniň $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1/2-e deň bolan şertli bölejigine ekwiwalent bolýar. Bu bolsa kalsiý gidroksidiniň hem ekwiwalentidir. 1/2-e deň bolan sana *ekwiwalentiň faktory* diýlip at berilýär we $f_{\text{ekw.}}(\text{B})$ (bu ýerde B – madda) görnüşde belgilenilýär. Getirilen mysalda $f_{\text{ekw.}}[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1/2$.

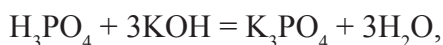
Maddalaryň ekwiwalent faktor gatnaşyklaryny sada formulanyň üsti bilen hasaplamak bolar. Kislotalaryň ekwiwalent faktory esaslara bolan gatnaşygy (kislotanyň molekulasyndaky metallar tarapyndan orny tutulýan H^+ ionyň sany) bilen

kesgitlenilýär. Esaslaryň ekwiwalent faktory bolsa, onuň tersine, kislotalara bolan gatnaşygy (reaksiýada kislota galyndylaryna ornuny tutduryp bilýän OH^- ionyň sany) bilen kesgitlenilýär:

$$f_{\text{ekw.}}(\text{kislota}) = \frac{1}{N(\text{H}^+)}; \quad (1.9)$$

$$f_{\text{ekw.}}(\text{esas}) = \frac{1}{N(\text{OH}^-)}. \quad (1.10)$$

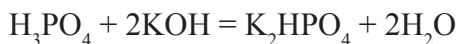
Şol bir maddanyň ekwiwalent faktory, dürli reaksiýalarda dürli bolup biler. Ony şeýle mysalda görmek bolar. Fosfor kislotasynyň



deňleme boýunça geçýän neýtrallaşma reaksiýasynda üç sany H^+ ionyň ornuny üç sany K^+ iony tutupdyr ýa-da $N(\text{H}^+) = 3$. Diýmek, (1.9) formula laýyklykda fosfor kislotasynyň ekwiwalent faktory

$$f_{\text{ekw.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{N(\text{H}^+)} = \frac{1}{3} \text{e}$$

deň bolýar. Eger-de reaksiýa



deňlemä laýyklykda geçýän bolsa, onda

$$N(\text{H}^+) = 2 \quad \text{we} \quad f_{\text{ekw.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 \text{ bolýar.}$$

B maddanyň ekwiwalent massasy – onuň ekwiwalent faktorynyň, şol maddanyň molýar massasyna köpeltmek hasylyna deňdir:

$$M[f_{\text{ekw.}}(\text{B})] = f_{\text{ekw.}}(\text{B}) \cdot M(\text{B}). \quad (1.11)$$

Maddanyň molýar massasyna, *ekwiwalent massa* diýmek hem bolýar.

Maddanyň ekwiwalent mukdary (mol hasabynda) – maddanyň massasynyň, onuň ekwiwalent mol massasyna bolan gatnaşygydyr:

$$n[f_{\text{ekw.}}(\text{B})] = m(\text{B}) \cdot M[f_{\text{ekw.}}(\text{B})].$$

Himiki reaksiýa gatnaşýan maddalaryň özara ekwiwalent we mukdar gatnaşyklary, ekwiwalentlilik kanunynyň üsti bilen çözülýär. Bu kanuna laýyklykda berlen $\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$ reaksiýa üçin

$$n[f_{\text{ekw.}}(\text{A})] = [f_{\text{ekw.}}(\text{B})] = [f_{\text{ekw.}}(\text{C})] = [f_{\text{ekw.}}(\text{D})],$$

deňlikler saklanylmaly. Başgaça aýdylanda, maddalaryň özaratäsirleşýän we emele gelýän mukdarlary, maddalaryň ekwiwalent mukdarlaryna deň gelmeli.

Şeýlelikde, özaratäsirleşýän A we B maddalar üçin şeýle ýazmak bolýar:

$$n[f_{\text{ekw.}}(A)] = [f_{\text{ekw.}}(B)].$$

(1.1) formulany ulanmak arkaly aşakdaky formulalary alarys:

$$\begin{aligned} \frac{m(A)}{M[f_{\text{ekw.}}(A)]} &= \frac{m(B)}{M[f_{\text{ekw.}}(B)]}, \\ \frac{m(A)}{m(B)} &= \frac{M[f_{\text{ekw.}}(A)]}{M[f_{\text{ekw.}}(B)]}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Ekwiwalentlilik kanunynyň netijesinde (1.12) gatnaşyk gelip çykýar.

Ekwiwalentlilik kanunynyň himiki hasaplamalarda ulanylyşyna bir mysal: kükürt kislotasynyň 4,9 g massasy, kaliý gidroksidiniň 2,8 g massasy bilen reaksiýa giripdir. Kükürt kislotasynyň ekwiwalent massasyny kesgitlemeli we reaksiýanyň deňlemesini ýazmaly; kaliý gidroksidi üçin $N(\text{OH}^-) = 1$, ýagny $N(\text{OH}^-)$ elmydama bire deň, onuň ekwiwalent faktory hem $f_{\text{ekw.}}(\text{KOH}) = 1$ -e deň bolar.

(1.11) formuladan peýdalanyň, kaliý gidroksidiniň (KOH) ekwiwalent massasyny hasaplarys:

$$M[f_{\text{ekw.}}(\text{KOH})] = f_{\text{ekw.}}(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) = 1 \cdot 56 = 56.$$

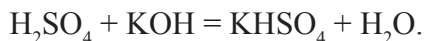
(1.12) formuladan peýdalanyň, kükürt kislotasynyň ekwiwalent molýar massasyny taparys:

$$M[f_{\text{ekw.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)] = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot f_{\text{ekw.}}(\text{KOH})}{m(\text{KOH})} = \frac{4,9}{2,8} \cdot 56 = 98.$$

Kükürt kislotasynyň ekwiwalent faktory:

$$f_{\text{ekw.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M[f_{\text{ekw.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)]}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{98}{98} = 1\text{-e deň bolar.}$$

Şeýlelikde, berlen reaksiýada kükürt kislotasyndaky bar bolan iki wodorodyň diňe biriniň ornuny metal tutupdyr. Reaksiýa aşakdaky deňleme boýunça geçýär:



Himiýanyň maddalaryň arasyndaky ekwiwalentine laýyklykdaky, olaryň mukdar düzümini we gatnaşyklaryny öwrenýän bölümine *stehiometriýa* diýilýär. Täsirleşmä girýän maddalar sada ýa-da çylşyrymly maddalar (molekulalar) bolup bilerler.

Elementleriň ekwiwalenti. *Elementiň ekwiwalenti diýlip, onuň wodorod atomlarynyň 1 moly bilen birleşýän (ýa-da birleşmelerdäki wodorod atomlarynyň 1 molunyň ornuny tutýan) mukdaryna aýdylýar.*

Wodorod atomlarynyň 1 moly bilen 1 moldan köp bolmadyk element birleşip biler, şonuň üçin hem wodorod atomlarynyň 1 moly ekwiwalent moluň paýyny düzýär. Onuň bahasy ekwiwalentiň massasynyň (*ekwiwalent massasynyň*) molekulýar massasyna bölünme netijesine deňdir.

Elementleriň ekwiwalenti olaryň atom massasynyň (A_r) onuň walentililigine (W) bölünmegine deňdir:

$$E = \frac{A_r}{W}.$$

Meselem, kislorod, natriý, kalsiý, we magniý atomlarynyň ekwiwalenti aşakdaky ýaly tapylýar:

$$E_O = \frac{A_O}{W_O} = \frac{16}{2} = 8; \quad E_{Na} = \frac{A_{Na}}{W_{Na}} = \frac{23}{1} = 23;$$

$$E_{Ca} = \frac{A_{Ca}}{W_{Ca}} = \frac{40}{2} = 20; \quad E_{Mg} = \frac{A_{Mg}}{W_{Mg}} = \frac{24}{2} = 12.$$

Reaksiýa girýän maddalar sada ýa-da çylşyrymly maddalar (molekulalar) bolup bilerler. Şonuň üçin hem, ekwiwalentlilik kanunynyň esasynda çylşyrymly maddalaryň ekwiwalent massalaryny hasaplamak üçin aşakdaky formulalary alsak bolar:

$$E_{\text{Elementiň oksidi}} = \frac{M_{\text{Elementiň oksidi}}}{\text{Elementiň atomlarynyň sany. Elementiň walentiligi}};$$

$$E_{\text{kislota}} = \frac{M_{\text{kislota}}}{\text{Kislotanyň esaslylygy}^*};$$

$$E_{\text{esas}} = \frac{M}{\text{Esasyň kislotalylygy}^*};$$

$$E_{\text{duz}} = \frac{M_{\text{duz}}}{\text{Metalyň atomlarynyň sany. Metalyň walentiligi}}.$$

Bu ýerde M – birleşmeleriň molekulýar massasy.

Geliň, indi iň wajyp organiki däl maddalaryň klaslarynyň ekwiwalent massalarynyň tapylyşyna seredip geçeliň:

Oksidleriň ekwiwalent massasynyň tapylyşy. Oksidleriň ekwiwalenti olaryň molekulýar massasynyň ($M_{Me_n^{w+}O_m}$) oksidi emele getirýän elementiň atom sanynyň (n) onuň walentililigine (W) köpeltmek hasylyna bölünmegine deňdir:

* Kislotanyň esaslylygy, kislotanyň molekulasyň esas bilen reagirleşip, berýän protonlarynyň sany bilen kesgitlenilýär; esasyň kislotalylygy kislota bilen özaratäsirleşende onuň molekulasyň özüne birikdirýän protonlarynyň sany bilen kesgitlenilýär.

$$E_{\text{Me}_n^{W+}\text{O}_m} = \frac{M_{\text{Me}_n^{W+}\text{O}_m}}{n \cdot W}.$$

Meselem, käbir oksidleriň ekwiwalentleriniň tapylyşy:

$$E_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{O}}}{2 \cdot 1} = \frac{62}{2} = 31; \quad E_{\text{CaO}} = \frac{M_{\text{CaO}}}{1 \cdot 2} = \frac{56}{2} = 28,$$

$$E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \cdot 3} = \frac{102}{6} = 17.$$

Esaslaryň ekwiwalent massasynyň tapylyşy. Esaslaryň ekwiwalent massasy olaryň molekulýar massasynyň ($M_{\text{Me(OH)}_n}$) onuň täsirleşmä gatnaşýan gidroksid OH^- ionlarynyň sanyna (n) bölünmegine deňdir:

$$E_{\text{Me(OH)}_n} = \frac{M_{\text{Me(OH)}_n}}{n}.$$

Meselem:

$$E_{\text{KOH}} = \frac{M_{\text{KOH}}}{1} = \frac{56}{1} = 56; \quad E_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37;$$

$$E_{\text{Al(OH)}_3} = \frac{M_{\text{Al(OH)}_3}}{3} = \frac{78}{3} = 26.$$

Kislotalaryň ekwiwalent massasynyň tapylyşy. Kislotalaryň ekwiwalent massasy olaryň molekulýar massasynyň ($M_{\text{H}_n\text{Ac}}$) olardaky täsirleşmä gatnaşýan wodorod H^+ ionlarynyň sanyna (n) bolünmegine deňdir:

$$E_{\text{H}_n\text{Ac}} = \frac{M_{\text{H}_n\text{Ac}}}{n}.$$

Meselem:

$$E_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5; \quad E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49;$$

$$E_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32,6.$$

Duzlaryň ekwiwalent massasynyň tapylyşy. Duzlaryň ekwiwalent massasy olaryň molekulýar massasynyň ($M_{\text{Me}_n\text{Ac}}$) olardaky metalyň walentliginiň (W) onuň sanyna (n) köpeltmek hasylyna bölünmegine deňdir:

$$E_{\text{Me}_n^{W+}\text{Ac}} = \frac{M_{\text{Me}_n\text{Ac}}}{W \cdot n}.$$

Meselem:

$$E_{\text{Na}^+\text{Cl}} = \frac{M_{\text{NaCl}}}{1 \cdot 1} = \frac{58,5}{1} = 58,5; \quad E_{\text{Na}_2^+\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{2 \cdot 1} = \frac{142}{2} = 71;$$

$$E_{\text{Na}_3^1+\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}{3 \cdot 1} = \frac{164}{3} = 54,67; \quad E_{\text{Ca}^2+\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{CaSO}_4}}{1 \cdot 2} = \frac{136}{2} = 68;$$

$$E_{\text{Al}_2^3+(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2^3+(\text{SO}_4)_3}}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57; \quad E_{\text{Ca}_3^2+(\text{PO}_4)_2} = \frac{M_{\text{Ca}_3^2+(\text{PO}_4)_2}}{3 \cdot 2} = \frac{310}{6} = 51,6;$$

$$E_{\text{Al}^3+\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{AlPO}_4}}{1 \cdot 3} = \frac{122}{3} = 40,6.$$

Beýleki klaslaryň birleşmeleriniň ekwiwalenti hem şeýle usul bilen kesgitlenilýär. Okislenme-gaýtarylma täsirleşmesine gatnaşýan maddalaryň ekwiwalenti tapylanda, täsirleşmä gatnaşýan elektronlaryň sany hasaba alynýar.

§ 1.7. Organiki däl birleşmeleriň klaslary

Belläp geçişimiz ýaly, maddalar sada we çylşyrymly görnüşlere bölünýärler. Ýönekeý maddalar bir elementden ybarat, çylşyrymly maddalaryň düzümine bolsa iki ýa-da ondan hem köp dürli elementler girýärler. Sada maddalar, öz gezeginde, metallara we metal dällere bölünýärler.

Metallar mahsus «metalliki» ýalpyldy, sozulaganlygy, süýnäjiligi bilen tapawutlanýarlar, olar list görnüşinde ýazylyp ýa-da sim görnüşinde çekilip bilýärler, gowy ýylylyk we elektrik geçirijilige eýedirler. Otag temperaturasynda ähli metallar (simapdan başgasy) gaty ýagdaýda bolýarlar. Olardan demir, mis, sink, alýuminiý we beýlekiler giňden bellidirler.

Metal dälleriň metallara mahsus bolan ýalpyldysy bolmaýar, port (döwülegen, owranagan) bolýarlar, ýylylygy we elektrik toguny örän erbet geçirýärler. Olaryň käbiri adaty şertlerde gaz görnüşinde bolýar. Metal dällere wodorod, kislorod, azot, hlor, brom, ýod, uglerod we beýleki elementler deňşlidirler. Bu elementler özara täsirleşmegi netijesinde dürli çylşyrymly birleşmeleri emele getirýärler.

Çylşyrymly maddalar organiki we organiki däl birleşmelere bölünýär: uglerodyň birleşmelerini* organiki maddalar diýip atlandyrmak kabul edildi; galan ähli maddalara organiki däl (kähalatda mineral) maddalar diýilýär.

Çylşyrymly organiki däl maddalar özleriniň düzümlerine we häsiýetlerine görä, oksidlere, esaslara, kislotalara we duzlara bölünýärler. Ýöne şu organiki däl maddalaryň 4 klasy ähli birleşmeleri öz içine alýar diýildiği däl. Belli bolşy, ýaly şu klaslaryň aralygyny eýeleýän ýa-da şularyň hiç birine-de deňşli bolmadyk maddalar hem mälimdir. Olara köpsanly metallaryň özara birleşmeleri, gidridler, karbidler, karboniller, nitridler deňşlidir.

* Uglerodyň ýönekeý birleşmelerine (CO , CO_2 , H_2CO_3 we karbonatlar, HCN we sianidler, karbidler we beýlekileriň käbiri) organiki däl himiýa dersinde garalyp geçilýär.

Organiki däl maddalaryň klaslary hem öz gezeginde birnäçe topara bölünýärler. Olary her klasy özbaşdak öwrenenimizde ýeterlik derejede seredip geçäris. Olaryň kesgitlemelerine, bölünişine, gurluşyna, alnyş usullaryna, nomenklaturasyna – atlandyryşyna we esasy himiki häsiýetlerine üns bermekligi maksadalaýyk hasap edýäris.

§ 1.7.1. Oksidler

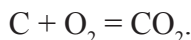
Oksidleriň umumy häsiýetnamasy. *Oksidler* – elementleriň okislenme derejesi – 2 bolan kislorod bilen emele getiren himiki birleşmeleridirler. Oksidleriň umumy formulasy – R_xO_y , bu ýerde R – islendik (metal ýa-da metal däl) elementiň himiki simwolydyr (belgisidir); x we y elementiň walentligine baglylykda, dürli ululykda bolup, birleşmelerdäki atomlaryň sanyny görkezýär. R_2O , RO , R_2O_3 , RO_2 , R_2O_5 , RO_3 , R_2O_7 , RO_4 oksidleri, R – elmydama položitel walentli bolup, kislorod bolsa, otrisatel iki walentlidir. Ähli oksidlere suwuň molekulasyndaky wodorod atomlarynyň berlen elementiň atomlaryna doly çalşylan önüm hökmünde garasaň hem bolýar.

Oksidler adaty şertlerde gaty, suwuk, gaz halynda bolýarlar. CaO , MgO , PbO , Al_2O_3 , CrO_3 , SiO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , Bi_2O_3 , V_2O_5 , Mb_2O_5 we ş.m. gaty halda, SO_2 , NO_2 , N_2O , NO , CO_2 , CO , OF_2 we ş.m. gaz görnüşinde, Cl_2O_6 , Cl_2O_7 ýaly oksidler bolsa adaty şertlerde suwuk ýagdaýda bolýarlar.

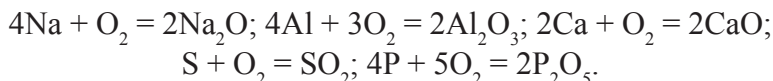
Oksidleriň reňkleri-de, dürli-dürlüdürler: P_2O_5 , CaO – ak, PbO – sary, Cr_2O_3 – garamtyl-gök, NO_2 – goňur, CuO – gara bolýarlar.

Oksidleriň alnyşy. Oksidler, alnanda geçýän reaksiýalaryň häsiýetlerine görä, birnäçe usulda alynýar. Olardan esasylary aşakdakylardyr.

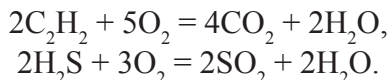
Ýokarda belleýşimiz ýaly, elementleriň kislorod bilen birleşmeginden oksidler emele gelýärler. Käbir oksidleriň emele gelmegine ýanma reaksiýasy diýmek hem bolýar. Sebäbi ýanma hadysasy şol maddalaryň kislorod bilen bolup geçýän täsirleşmesidir:



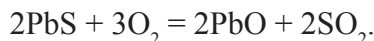
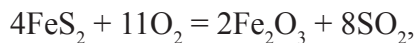
Gyzdyrylanda himiki elementleriň köpüsi kislorod bilen birleşýärler:



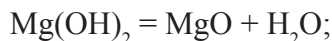
Wodorodly birleşmeler ýananda, olaryň elementleriniň oksidleri we suw emele gelýär:



Birnäçe metallar tebigatda sulfidler görnüşinde duş gelýärler. Senagatda arassa metaly we kükürtli angidridi almak üçin sulfidler ýokary temperaturada oksidlen-dirilýär:



Esaslar gyzdyrylanda, birleşmäniň düzümine girýän elementleriň oksidlerine hem-de suwa dargaýarlar:



Kislotalar gyzdyrylanda, kislota oksidlerini we suw emele getirýärler:

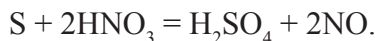
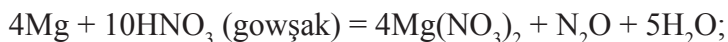


Kislorodly kislotalaryň duzlary gyzdyrylanda, oksidlere we suwa dargaýarlar. Şeýle häsiýete aşgar metallardan başga metallaryň karbonatlary, nitratlary we käbir sulfatlary eýedirler:



Käbir duzlaryň üstüne kislorod täsir etdirilende, täze duz, oksid we suw emele gelýär.

Oksidlendiriji kislotalara wodoroddan işjeň (aktiw) we işjeňligi pes (passiw) metallary hem-de metal däller täsir etdirilende, kislotalaryň konsentrasiýasyna we metalyň işjeňligine baglylykda, elementleriň dürli walentlilikde bolan oksidlerini almak bolýar:



Oksidleriň gurluşy we atlandyrylyşy. Oksidleri emele getirýän elementleriň walentliligi 1-den 6-a çenli baha eýedirler. Suw bilen täsirleşmä girende, kislota emele getirýän oksidlere *angidridler* diýilýär: SO_3 – kükürt angidridi; N_2O_5 – azot angidridi. Aşakda oksidleriň käbirleriniň ýönekeý we gurluş formulalary getirilýär:

Oksidiň ýönekeý formulasy	Li_2O	CaO	SiO_2	N_2O_5
gurluş formulasy	$\begin{array}{c} \text{Li} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{Li} \end{array}$	$\text{Ca}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{Si}=\text{O} \\ \parallel \\ \text{Si}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{N}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{N}=\text{O} \end{array}$

Oksidleriň halkara nomenklaturasy boýunça atlandyrylyşy 1.1-nji tablisada getirilýär.

1.1-nji tablisa

Oksidleriň halkara nomenklatura boýunça atlandyrylyşy

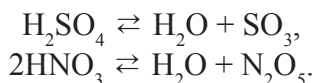
Düzümi we formulasy	Halkara nomenklaturasy boýunça
E_2O	Gemoksid
EO	Monooksid
E_2O_3	Seskwioksid
EO_2	Dioksid
E_2O_5	Gemipentoksid
EO_3	Trioksid
E_2O_7	Gemigeptoksid
EO_4	Tetraoksid

Halkara nomenklaturasyňa laýyklykda, walentligi üýtgäp duran elementler üçin, berlen oksiddäki walentlilik rim sifrleri arkaly ýaýyň içinde görkezilýär. Mysal üçin, oksidler Cu_2O we CuO , deňşlilikde, mis (I) oksidi we mis (II) oksidi diýlip atlandyrylýarlar. Tablisadan görnüşi ýaly, EO , EO_2 we EO_3 düzümi bolan oksidlere, deňşlilikde, mono-, di- we trioksidler hem diýilýär.

Oksidleriň toparlara bölünüşi we himiki häsiýetleri. Oksidler özleriniň himiki häsiýetlerine görä alty topara bölünýärler: *kislota oksidleri*, *esas oksidleri*, *amfoter oksidler*, *duz şekilli oksidler*, *duz emele getirmeyän* (ýa-da bitarap, parhsyz) *oksidler*, *peroksidler*.

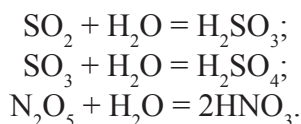
Kislota oksidleri. Suw bilen birleşip kislotalary emele getirýän ýa-da esas oksidleri hem-de aşgarlar bilen birleşip duz emele getirýän oksidlere *kislota oksidleri* diýilýär. Olara SO_2 , SO_3 , N_2O_3 , N_2O_5 , P_2O_3 , P_2O_5 , TeO_2 , SeO_2 , B_2O_3 , CO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 , Cl_2O_3 , ClO_2 we ş.m. birleşmeler mysal bolup biler.

Kislota oksidlerine *angidridler* diýilýär. Kislotanyň angidridini almak üçin onuň düzüminden suwy aýyrmaly (angidrid – suwsuz diýmekdir):

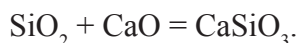


Umuman, kislota oksidleri metal dälleriň kislorod bilen birleşip emele getiren önümleridir.

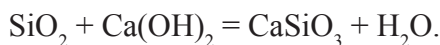
Olaryň bir topary gönüden-göni suw bilen birleşip, kislotalary emele getirýärler:



Kislota oksidleriniň birnäçesi suwda ýaramaz ereýärler (WO_3 , V_2O_5). Kremniniň dioksidi (SiO_2) asla suwda eremeýär. Emma olar esas oksidleri bilen we aşgarlar bilen birleşip duz emele getirýärler:

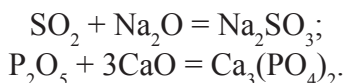


Aşgarlar bilen täsirleşmesi:

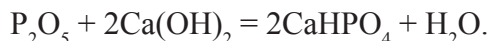


Kremniniň dioksidine kremniý kislotasy H_2SiO_3 degişlidir. Ony başgaça ýollar arkaly alyp bolýar.

Suwda ereýän kislota oksidlerine hem hut şu häsiýetler mahsusdyr:



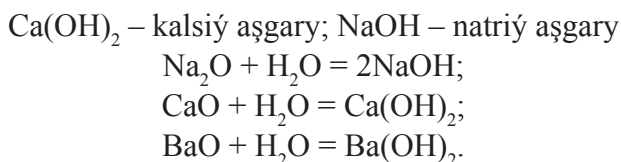
Şeýle-de, aşgarlar bilen täsirleşmesi:



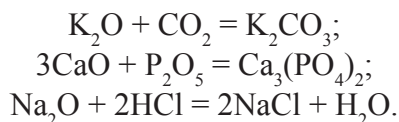
Esas oksidleri. Nusgawy metallaryň kislorod bilen birleşip emele getiren önümlerine *esas oksidleri* diýilýär.

Esas oksidleriniň suw bilen özara himiki reaksiýalaryna laýyklykda, olar iki topara: *suw bilen birleşýän* hem-de *suw bilen birleşmeýän esas oksidlerine* bölünýärler.

Şu iki topary bir klasa girizýän esasy häsiýet, olaryň ikisiniň hem kislotalar bilen birleşip, duz hem-de suw emele getirmekleridir. Suw bilen täsirleşýän oksidler reaksiýanyň netijesinde aşgarlary (suwda gowy ereýän gidroksidleri) emele getirýärler:

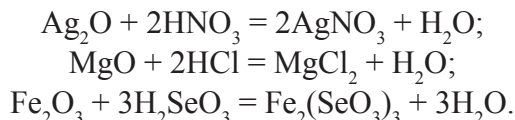


Suwda ereýän esas oksidler kislotalar we kislota oksidleri bilen reaksiýa gatnaşyp, duz emele getirýär:



Suw bilen birleşmeýän esas oksidlerine Mendeleýewiň periodiki sistemasyndaky I toparyň (Cu_2O , CuO , Ag_2O , Au_2O_3) we II toparyň (MgO) elementleriniň kislorod birleşmeleri deňşlidir.

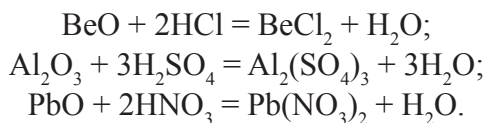
Suwda eremeýän oksidler kislotalar bilen reaksiýa gatnaşýarlar:



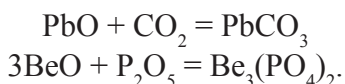
Amfoter oksidler. Elementleriň esas we kislota oksidiniň häsiýetine eýe bolan kislorod birleşmelerine *amfoter oksidler* diýilýär.

Amfoter – iki ýüzli diýlip at berilmeginiň sebäbi, amfoter oksidler esas oksidleri ýaly kislotalar bilen, kislota oksidleri ýaly esaslar bilen birleşip, duz emele getirýär. Amfoter oksidlerine hem kislota hem-de esas häsiýetleri ýüze çykarýan gidratlar deňşlidirler.

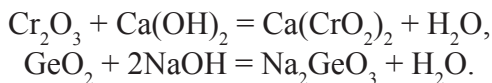
Amfoter oksidler umuman suwda eremeýärler. Olar kislotalar bilen reaksiýa gatnaşanda, esas häsiýetini ýüze çykaryp, duz we suw emele getirýärler. Meselem:



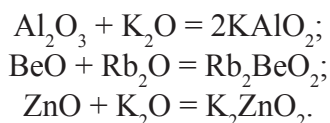
Amfoter oksidler esas oksidleri ýaly, kislota oksidleri bilen reaksiýa gatnaşyp, duz emele getirýär:



Amfoter oksidler aşgarlar bilen reaksiýa gatnaşygynda kislota oksidiniň häsiýetinde bolup, duz we suw emele getirýärler:



Amfoter oksidler esas oksidleri bilen garyşdyrylyp gyzdyrylanda, kislota oksidiniň häsiýetini ýüze çykarýarlar we duz emele getirýärler:



Üýtgeýän walentlilik görkezýän metallar kislorod bilen birnäçe birleşme emele getirýärler. Şol birleşmelerde metal pes walentli bolsa, onda şol oksidiň esas häsiýeti, orta walentli bolanda, amfoter we ýokary walentli oksidi bolsa kislota häsiýetini ýüze çykarýarlar. Meselem:

VO , V_2O_3 – esas oksidleri; VO_2 – amfoter oksidi, V_2O_5 – kislota oksidi;

MnO – esas oksidi; Mn_2O_3 – esas häsiýeti gowşak esas oksidi;

MnO_2 – amfoter oksidi; MnO_3 , Mn_2O_7 – kislota oksidleri;

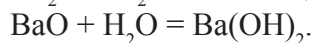
CrO – esas oksidi; Cr_2O_3 – amfoter oksidi; CrO_3 – kislota oksidi.

Duz emele getirmeyän – parhsyz oksidler. Duz görnüşli oksidler. Duz emele getirmeyän – parhsyz oksidlere N_2O , NO , CO , OF_2 we başgalar degişlidirler. Bu oksidlere parhsyz, neýtral (bitarap) ýa-da duz emele getirmeyän diýip at berilmeginiň sebäbi, olar ýokardaky görkezilen oksidler ýaly kadaly (normal) şertlerde suw, kislotalar ýa-da aşgarlar bilen reaksiýa gatnaşyp, duz, kislota ýa-da aşgar emele getirmeyär. Meselem, azotyň oksidine NO jogap berýän kislota-da, esas-da ýok.

Oksidleriň klasyna formal ýagdaýda degişli maddalar – elementleriň kislorod bilen birleşmeleri hem bar. Şeýle maddalara, hususan-da, metallaryň peroksidleri degişlidir, meselem, bariniň peroksidi BaO_2 . Öz tebigaty boýunça şeýle maddalar örän gowşak kislotalaryň – wodorodyň peroksidiniň duzlarydyrlar. Duz görnüşli birleşmelere, meselem, Pb_2O_3 we Pb_3O_4 ýaly maddalar hem degişlidirler.

§ 1.7.2. Esaslar (gidroksidler)

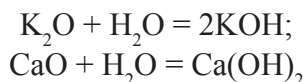
Esaslar diýlip, düzüminde otrisatel ionlardan diňe gidroksid OH^- ionlaryny saklaýan birleşmelere aýdylýar. Adatça, bu birleşmeler esas oksidleriniň suw bilen täsirleşmegi netijesinde emele gelýärler:



Şonuň üçin hem, esas oksidleriň suw bilen gönüden-göni ýa-da sowa ýollar bilen emele getiren çylşyrymly birleşmelerine *gidroksidler* ýa-da **esaslar** diýilýär. Esaslaryň düzümine metal, metal şekilli topar we bir walentli gidroksid toparý OH^- girýär: gidroksid ionlarynyň sany metalyň walentligine deňdir. Olaryň umumy formulasy $\text{R}(\text{OH})_n$ bilen belgilenilýär, bu ýerde R – gidroksid emele getiriji element, ýagny metal ýa-da metal şekilli topar; n – elementiň walentligine baglylyk-da onuň düzümindäki OH^- gidroksid toparynyň sanyny görkezýär. Meselem:

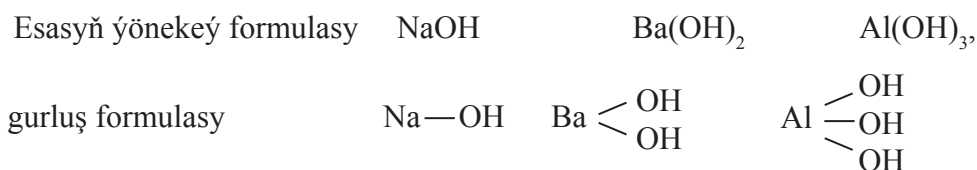


Başgaça aýdylanda, esas oksidleriniň gidratlary (suw bilen birleşmeleri)



ýa-da elektrolitiki dissosiasıya nukdaýnazardan suwly ergininde otrisatel zarýadly diňe gidroksid OH^- -ionyna hem-de položitel zarýadly metal ionyna dargaýan çylşyrymly maddalara **esaslar** diýilýär.

Esaslaryň düzümindäki gidroksid topar OH^- – elmydama otrisatel bir walentli bolup, şonuň sany metalyň ýa-da radikalyň walentligine deňdir. Himiki reaksiýada hem olar şol gidroksid toparyny çalşyp bilýärler. Bularda wodorod metal bilen kislorod arkaly baglanyşýar:



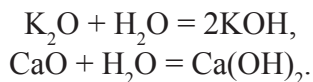
Düzümindäki OH^- gidroksid toparynyň sanyna görä bir atomly – LiOH , KOH , iki atomly $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, üç atomly $\text{Al}(\text{OH})_3$ we ş.m. esaslar bolýarlar. Molekuladaky gidroksid OH^- ionlarynyň sany esasyň *kislotalylygyny* kesgitleýär. Meselem, NaOH – bir kislotaly, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bolsa, iki kislotaly esaslardyr.

Esaslar suwda ereýjilikleri we güýçleri boýunça klaslara bölünýärler. Hemme esaslar suwda eremeýärler. Diňe aşgar we aşgar-ýer metallaryň gidroksidleri suwda gowy ereýärler. Suwda ereýjilikleri boýunça esaslar ereýänlere we eremeýänlere bölünýärler. Suwda ereýän esaslara *aşgarlar* diýilýär. Olaryň iýiji häsiýeti bolýar. Şonuň üçin, NaOH – iýiji natriý, KOH – iýiji kaliý we ş.m. diýilýär.

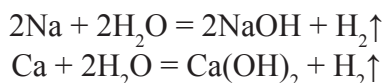
Natriý gidroksidi NaOH , kaliý gidroksidi KOH we ammoniý gidroksidi NH_4OH – wajyp aşgarlardyr. Esaslar güýçleri boýunça güýçli we gowşak esaslara bölünýärler. Güýçli esaslara ammoniý gidroksidinden başga ähli aşgarlar degişlidirler.

Esaslaryň alnyşy. Esas emele getirýän himiki reaksiýalar köp sanlydyr. Olardan esaslary aşakdakylardyr:

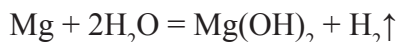
Metallaryň oksidleriniň birnäçesi suwda ereýärler, netijede, esas emele gelýär:



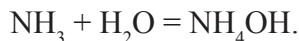
Birnäçe aktiw metallar suw bilen gönüden-göni reagirleşip, gidroksidleri emele getirýärler. Aşgar we aşgar-ýer metallary adaty temperaturada suw bilen täsirleşýärler:



Magniy we seýrek ýer metallary suw bilen gyzdyrylanda ýa-da gaýnadylanda, reagirleşýärler:

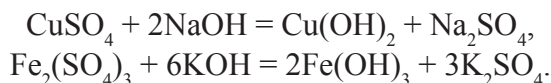


Ammiak hem suwda erände aşgar häsiýetli gidroksid emele gelýär:

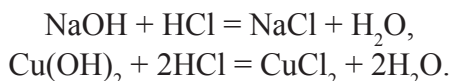


Metallaryň köpüsiniň oksidleri suwda eremeýärler, özleri hem suw bilen gönüden-göni aňsat täsirleşmeýärler. Şonuň ýaly metallaryň esaslary hem suwda ýaramaz ereýärler ýa-da iş ýüzünde eremeýär diýen ýaly. Şeýle metallara Cu, Al, Fe, Co, Ni, Pb we ş.m. degişlidir.

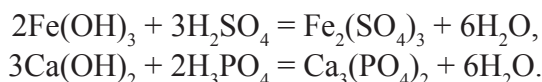
Şeýle metallaryň esaslaryny olaryň suwda ereýän duzlarynyň üstüne aşgar täsir edip alýarlar:



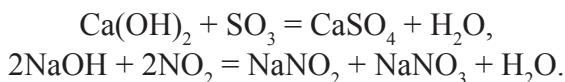
Esaslaryň himiki häsiýetleri. Suwda ereýän we eremeýän ähli esaslar üçin has mahsus bolan wajyp himiki häsiýet – ol hem neýtrallaşma reaksiýasyna gatnaşma, kislotalar bilen täsirleşip, duzlary emele getirme ukybydyr. Meselem, natriý gidroksidi NaOH we mis (II) gidroksidi duz kislotalary bilen özaratäsirleşende degişli metallaryň hlorly duzlary – natriý we mis hloridleri emele gelýär:



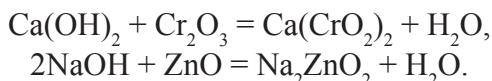
Kislotalar bilen esaslaryň arasyndaky (netijede, duz we suw emele getirýän) reaksiýalara *neýtrallaşma reaksiýasy* diýilýär:



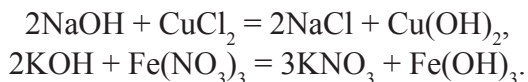
Esaslar kislota oksidleri bilen reagirleşip duz we suw emele getirýärler:



Esaslar amfoter oksidler bilen hem duz emele getirýär:



Esaslar duzlar bilen reagirleşip täze esas we duz emele getirýärler:

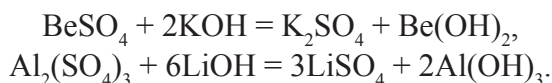


Esaslaryň atlandyrylyşy. Gidroksidlere metallaryň gidroksid OH^- topary bilen birleşmesi hökmünde seredilýär. Halkara nomenklaturasy boýunça olara gidroksidler, meselem, LiOH – litiý gidroksidi, Ca(OH)_2 – kalsiý gidroksidi diýilýär.

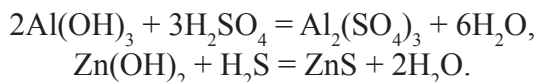
Üýtgeýän walentlilikli metallar atlandyrylanda, ýaýyň içinde metalyň berlen esadaky walentligi rim sifrleri arkaly görkezilýär. Meselem, Fe(OH)_2 – demriň (II) gidroksidi, Fe(OH)_3 – demri (III) gidroksidi.

Amfoter gidroksidler. Esas we kislota häsiýetini özünde saklaýan gidroksidlere *amfoter gidroksidler* diýilýär. Olara mysal hökmünde Be(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 gidroksidleri görkezip bolar.

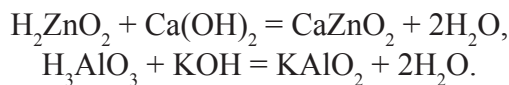
Amfoter gidroksidler suwda eremeýän esas gidroksidler ýaly, olaryň duzlaryna aşgar täsir edilip alynýar:



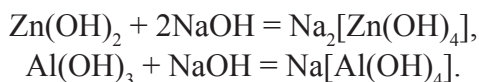
Olar kislotalar bilen reaksiýa gatnaşanda esas häsiýetini ýüze çykarýarlar. Olar turşy gurşawda $\text{R(OH)}_n \rightarrow \text{R}^+ + n\text{OH}^-$ ýagdaýda dissosirleşýärler:



Amfoter gidroksidler aşgarlar bilen reagirleşende, kislotalar ýaly wodorod ionyny H^+ berýärler:



Aşgarlar bilen amfoter gidroksidleriň emele getiren duzlaryna kompleks duzlar hökmünde garalýar:

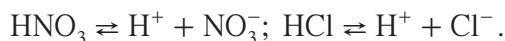


§ 1.7.3. Kislotalar

Kislotalaryň umumy häsiýetnamasy. *Kislotalar* diýlip, suwly erginlerinde ionlardan diňe wodorod H^+ ionlaryny saklaýan birleşmelere aýdylýar. Başgaça aýdylanda, kislota oksidleriniň gidratlary (suw bilen birleşmeleri) kislota diýlip atlandyrylýar. Mysal hökmünde duz (hlorwodorod) kislota HCl , kükürt kislota H_2SO_4 , azot kislota HNO_3 , uksus kislota CH_3COOH hyzmat edip bilerler.

Kislotalar metala çalyşmaga ukyply wodoroddan we kislota galyndysyndan ybaratdyrlar. Şunlukda, wodorod ionlarynyň sany kislota galyndysynyň walentligine deňdir.

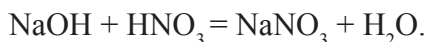
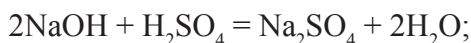
Elektrolitiki dissosiasıya nukdaýnazardan, kislotalar diýlip, suw ergininde po-
ložitel zarýadly diňe wodorod ionyna we otrisatel zarýadly kislota galyndysyna
dargaýan çylşyrymly maddalara aýdylýar. Meselem:



Birden köp dissosirlenýän wodorod ionyny (H^+) saklaýan kislotalar basgan-
çakly dissosirlenýärler:



Kislotalaryň wajyp häsiýetleriniň biri – olaryň esaslar bilen täsirleşip, duz
emele getirip bilijiligidir. Meselem, kislotalar natriý gidroksidi bilen özaratäsir-
leşenlerinde, bu kislotalaryň natrili duzlary emele gelýär:



Kislotalar, olaryň güýçleri, esasylygy we kislotanyň düzüminde kislorodyň
barlygy boýunça klaslara bölünýär. Kislotalar ionlara dargama ukyplaryna görä
güýçli, orta güýçli we gowşak kislotalara bölünýärler. Olardan güýçli kislotalara
 HNO_3 , HClO_4 , HCl , H_2SO_4 ; orta güýçli kislotalara HNO_2 , HPO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_3 ;
gowşak kislotalara HCN , HCNS , H_2S , H_3BO_3 degişlidirler. Wajyp mineral kislota-
lara – azot, duz we kükürt kislotalar degişlidirler.

Kislotalaryň *esasylygy* diýlip, olaryň molekulasyndaky duz emele getirip,
metala çalşylmaklyga ukyply wodorod atomlarynyň sanyna aýdylýar. Kislotalaryň
esasylygy olaryň dissosiasıyasynyň netijesinde emele gelýän wodorod ionlarynyň
 H^+ sanyna görä kesgitlenýär:

1. Bir esasy kislotalara HCl , HCN , HCNS , HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ,
 HNO_3 , HNO_2 , HVO_3 , HVO_4 , HPO_3 , HMnO_4 ;

2. Iki esasy kislotalara: H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2S , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_2WO_4 , H_2SeO_3 ,
 H_2TeO_4 , H_2ClO_4 , H_2MnO_4 ;

3. Üç esasy kislotalara: H_3PO_4 , H_3BO_3 , H_3AsO_4 ;

4. Dört esasy kislotalara: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_4SiO_4 degişlidirler.

Käbir mineral kislotalar köp wodorodly bolsalar hem, köp esasy kislotalaryň
hataryna girmeyärler, çünki olar dissosirlenenlerinde, wodorodlaryň hemmesi ion-
lara öwrülmeýärler. Meselem: H_3PO_2 – bir esasy kislotalara, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ bolsa, iki esas-
ly kislotalara degişlidir.

Mundan başga-da, kislotalar öz düzümlerinde kislorodyň barlygyna laýyklykda, kislorodly we kislorodsyz kislotalara bölünýärler:

1. Kislorodly kislotalar: HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2CO_3 ;

2. Kislorodsyz kislotalar: HCl , H_2S , HCNS , H_2Te , H_2Se , H_3N , HBr .

Kislorodly kislotalarda kislorody kükürde çalşan kislotalara *tiokislotalar* diýilýär. Meselem, kükürt kislotasynyň H_2SO_4 bir kislorodyny kükürde çalşan hökmünde, tiokükürt kislotasy $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bellidir.

Kislotalaryň gurluşy. Gurluş formulalary hem-de käbir mahsus häsiýet aýratynlyklaryny kislotalaryň gurluşyndan hem görmek bolýar. Kislotalaryň her toparýndan biriniň gurluşyna seredip geçeliň. Kislotalarda elmydama dissosirlenen wodorod atomy kislota emele getiriji element gönüden-göni baglanyşman, eýsem, kislorod atomynyň üsti bilen baglanyşýar. Meselem,

bir esasly kislotalar: HNO_3 , HCN $\text{H}-\text{O}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$; $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$

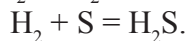
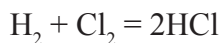
iki esasly kislotalar: H_2CrO_4 , H_2S $\begin{array}{l} \text{H}-\text{O} \\ \text{H}-\text{O} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$; $\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \text{S}$

üç esasly kislota: H_3PO_4 $\begin{array}{l} \text{H}-\text{O} \\ \text{H}-\text{O} \\ \text{H}-\text{O} \end{array} \text{P}=\text{O}$

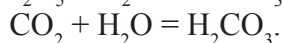
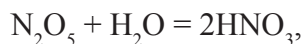
dört esasly kislota: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\begin{array}{l} \text{H}-\text{O} \\ \text{O} \\ \text{H}-\text{O} \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{O}-\text{H} \\ \searrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{H} \end{array}$

Kislotalaryň alnyşy. Kislotalar örän köp dürli himiki reaksiýalaryň önümleridirler. Olaryň alnyşlaryny hem birnäçe topara bölmek bolýar. Olardan iň esasyalary aşakdakylardyr:

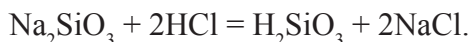
Kislorodsyz kislotalary olaryň düzümine girýän elementlerden sintezlemek bolýar:



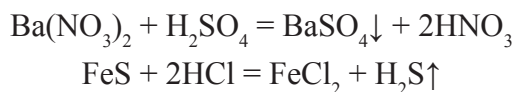
Kislota oksidleri (angidridleri) gönüden-göni suw bilen täsirleşip kislota berýärler:



Angidridleri suwda eremeyän kislotalar we olaryň duzlaryna kislota täsir etdirilip alynýar:



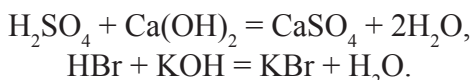
Köplenç halatlarda, kislotalary olaryň duzlaryna kislota täsir etdirilip hem alynýar. Reaksiýanyň netijesinde, çökündi hökmünde täze duz çökýär ýa-da kislota gaz halynda bölünip çykýar:



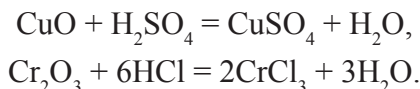
Kislotalaryň himiki häsiýetleri. Kislotalaryň köpüsi adaty şertlerde reňksiz suwuklykdyrlar. Olara HNO_3 , H_2SO_4 we ş.m. mysal bolup bilerler. Käbir kislotalar gaty halynda bolýarlar. Mysal üçin, ortobor kislota H_3BO_3 – reňksiz, suwda az ereýän kristal görnüşli maddadyr. Kislotalary indikatorlaryň kömegi bilen anyklam mümkindir.

Kislotalar himiki tarapdan işjeň maddalardyr. Olar sada we çylşyrymly maddalar bilen reaksiýa girýärler we köplenç, reaksiýa netijesinde duz emele getirýärler.

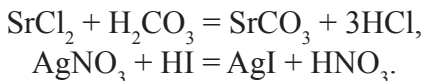
Kislotalara has mahsus we wajyp bolan häsiýet neýtrallaşma reaksiýasydyr:



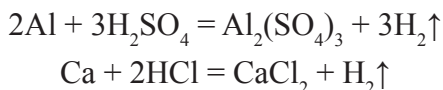
Kislotalar metal oksidleri bilen täsirleşip hem duz we suw emele getirýärler:



Kislotalar duz bilen reagirleşip, täze duz we kislota emele getirýärler:



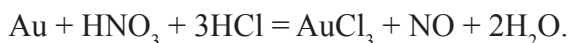
Kislotalar metallary özünde eretmäge ukyply bolýar. İşjeňlik hatarynda wodoroddan öňde duran metallar gowşadylan kislotalar bilen reaksiýa gatnaşanda, duz we wodorod emele gelýär:



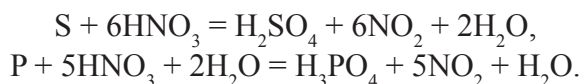
Wodoroddan yzda duran metallar konsentrasiýasy gowşak kislotalaryň birnäçesi bilen täsirleşmeýär. Konsentirlenen kislotalar bilen reaksiýa geçende bolsa, duz, oksid we suw emele gelýär:



Azot kislotasy diňe Au, Pt ýaly metallary eredip bilmeýär. Olary 3 göwrüm konsentrlenen duz kislotasy bilen 1 göwrüm azot kislotasyndan durýan «patyşa aragy» diýlip atlandyrylýan garyndy eredýär:



Kislotalar özlerinde metal dälleri hem eredip täze kislota, suw we oksid emele getirýärler:



Kislotalaryň atlandyrylyşy (nomenklaturasy). Kislotalaryň atlandyrylyşy, esasan, düzümine baglydyr. Kislorodsyz kislotalaryň atlary wodorodyň şol kislotany emele getirmekde birleşdiren elementiniň ýa-da radikalynyň ady *wodorod* sözi bilen goşulyp tutulýar. Meselem,

HCl – hlorwodorod kislotasy (ýa-da duz kislotasy);
 HI – ýodwodorod kislotasy;
 H_2S – kükürt wodorod kislotasy.

Kislorodly kislotalaryň atlarynda *wodorod* sözi aýrylýar we olar kislotany emele getiriji elementiň ady bilen atlandyrylýarlar:

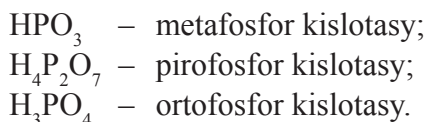
HNO_3 – azot kislotasy;
 H_2SO_4 – kükürt kislotasy;
 H_2CO_3 – kömür kislotasy.

Eger-de element dürli walentlilik görkezip, birnäçe kislorodly kislota emele getirýän bolsa, onda pes walentlileriň atlary elementiň adynyň ýanyna *-lyrak*, *-ymtylrak* goşulmalary; orta ýa-da ýokary walentli kislotalaryna *-li*, *-ly* goşulmalary; has ýokary walentlilerine bolsa, elementiň ady bilen, kislota sözüniň yzyna bolsa, *-sy* goşulmasy goşulyp atlandyrylýar.

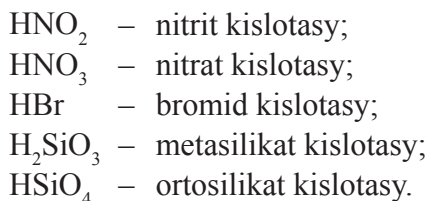
HOCl – hlorumtylrak kislota;
 HClO_3 – hlorly kislota;
 HClO_4 – hlor kislotasy;
 H_2SO_3 – kükürtli kislota;
 H_2SO_4 – kükürt kislotasy.

Mundan başga-da, käbir ýagdaýlarda dürli düzümlü birmeňzeş walentli kislota emele getirijisi bolan kislotalarda, kislota anhidridine birleşen suw molekulasynyň sanyna görä, *meta-*, *piro-*, *orto-* goşulma sözleri kislotanyň adynyň önünden goşulyp kislotalaryň atlary tutulýar. Şol bir okside öz aralarynda suw molekularynyň sany bilen tapawutlanýan birnäçe kislotalar laýyk gelip bilerler. Şunlukda, olar at-

landyrylanda, kislotalaryň suwa baýlarynyň atlarynyň öňünde *orto-* goşulmasy, suwy azragynyňkynyň öňünde bolsa, – *meta-* goşulma goýulýar. Mysal üçin, H_3PO_4 kislotasyna fosfor anhidridiniň P_2O_5 bir molekulasy suwuň üç molekulasy ýetýär. Şonuň üçin hem, ol ortofosfor kislota diýlip atlandyrylýar. HPO_3 kislota bolsa, metafosfor kislota diýlip atlandyrylar, çünki onda fosfor anhidridiniň P_2O_5 bir molekulasy suwuň bir molekulasy düşýär. Kislorodly kislotaaky elementiň sany iki bolsa, onda onuň adynyň öňünde *piro-* goşulmasy goýulýar. Meselem,



Halkara nomenklaturasynda kislotalaryň atlary duzlarynyň ady boýunça emele getirilip, element birnäçe kislota emele getirýän bolsa, onda has pes walentlisine *-id*, *-it* goşulmalary, walentligi ýokarylaryna *-at* goşulmasy goýlup tutulýarlar:

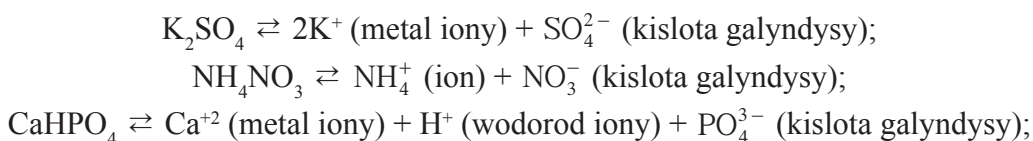


§ 1.7.4. Duzlar

Položitel zarýadlanan metal ionlaryndan we otrisatel zarýadlanan kislota galyndylaryndan ybarat bolan himiki birleşmelere *duzlar* diýilýär. Organiki däl maddalaryň arasynda iň köp ýaýrany we köp sanlysy hem duzlardyr. Himiki elementler tebigatda erkin ýagdaýynda, şeýle-de, suwda eremeýän we ereýän duzlar görnüşinde duş gelýärler. Duzlaryň tebigatda duşýan dürli görnüşlerinden başga-da, olaryň münlerçesi emeli usullar bilen sintezlenip alyndy we alynýarlar.

Kislotalaryň bir ýa-da birnäçe wodorodyny metala, esaslaryň gidroksid toparyny doly ýa-da bir bölegini kislota galyndysyna çalyşmagy bilen alnan maddalara *duzlar* diýilýär.

Duzlar dissosirlenende položitel zarýadly metal ionlaryny, NH_4^+ , HP_4^+ ýaly ionlary we wodorod ionlaryny, otrisatel zarýadly kislota galyndylaryny, käte OH^- ionyny berýärler, meselem:



$\text{Ca}(\text{OH})\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{+2}(\text{metal iony}) + \text{OH}^- (\text{gidroksid iony}) + \text{NO}_3^- (\text{kislota galyndysy}).$

Köp esasly kislotalaryň hem-de köp kislotaly esaslaryň duzlary ionlara darganlarynda, proses basgançakly geçýär:



Duzlaryň düzüminde wodorodyň ornuny tutan metal ýa-da položitel zarýadly ion aýrylandan soň galan atomlaryň toparyna *kislota galyndysy* diýilýär. Kislota galyndysynyň walentiligi ornuny metala çalşan wodorodyň sanyna deň bolýar. Mysal üçin:

Kislota	HBr	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄ ;
Duz	KBr	NaNO ₃	CaSO ₄	AlPO ₄ ;
Kislota galyndysy	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻ .

Esasyň bir ýa-da birnäçe gidroksidini kislota galyndysy tutandan soň galan atomlara (ýa-da atomlar toparyna) *esas galyndysy* diýilýär. Gidroksid topar otrisatel bir walentli bolany üçin, esas galyndysynyň walentiligi çalşan gidroksid toparynyň sanyna deň bolýar.

Esas	Duzy	Esas galyndysy
Cu(OH) ₂	Cu(OH)Cl	Cu(OH) ⁺
Fe(OH) ₃	Fe(OH)SO ₄	Fe(OH) ²⁺

Adaty şertlerde duzlaryň ählisi diýen ýaly gaty halda bolýarlar. Duzlar özlere mahsus tagamlary (NaCl – şor, MgCl₂ – aýy we ş.m.) we reňkleri boýunça tapawutlanýarlar. Meselem: NaCl, KNO₃, Rb(NO₃)₂ – ak, CuSO₄ · 5H₂O – gök, NiSO₄ · nH₂O – ýaşyl we ş.m. Duzlar termiki durnuklylygy, ýylylyga çydamlylygy boýunça hem tapawutlanýarlar.

Duzlar özlerniň düzümlerine görä, birnäçe topara: *normal* ýa-da *orta duzlara*, *ikili duzlara*, *turşy duzlara*, *esas duzlara*, *oksi duzlara* we *kompleks duzlara* bölünýärler.

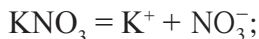
Normal duzlar. Kislotalaryň wodorodlarynyň ornuny metala doly çalyşmagy netijesinde emele gelen duzlara *normal duzlar* diýilýär.

Normal duzlaryň gurluş formulalary kislotalaryň gurluş formulasyndan ugur alnyp ýazylyar. Şonuň üçin hem, kislotalaryň gurluş formulalaryny duzlaryňky bilen deňeşdirilip seredilende, duzlaryň tebigaty has-da düşnükli bolýar:

Sada we gurluş formulalar

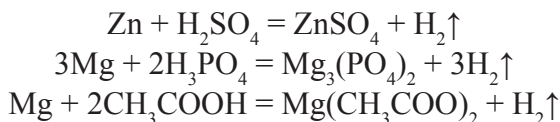
	Kislotalar		Duzlar
HCl	H-Cl	NaCl	Na-Cl
HNO ₃	H-O-N $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	KNO ₃	K-O-N $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$
H ₃ PO ₄	$\begin{smallmatrix} \text{H-O} \\ \diagdown \\ \text{H-O} \end{smallmatrix} \text{P} = \text{O}$ $\diagup \text{H-O}$	Na ₃ PO ₄	$\begin{smallmatrix} \text{Na-O} \\ \diagdown \\ \text{Na-O} \end{smallmatrix} \text{P} = \text{O}$ $\diagup \text{Na-O}$

Elektrolitiki dissosiasıya nukdaýnazardan erginlerde položitel zarýadlanan wodorod ionlaryndan başga ionlara, otrisatel zarýadlanan gidroksid ionlaryndan başga kislota galyndysyna dargayan maddalara normal duzlar diýilýär.



Normal duzlaryň alnyşy. Duzlaryň alnyş ýollary köpdür we olaryň esaslary aşakda berilýär:

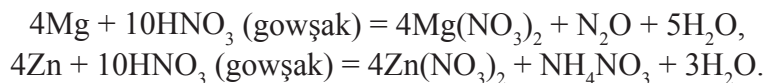
1. Metallar bilen kislotalar täsirleşende, normal duzlar emele gelýärler. Emele gelýän duzdan beýleki maddalaryň tebigaty metalyň işjeňligine we kislotaň häsiýetine hem-de konsentrasiýasyna bagly bolýar. Wodoroddan öňdäki işjeň metallar azot kislotasynan başga kislotalaryň köpüsine (köplenç, gowşadylan kislotalara) täsir edenlerinde wodorody gysyp çykaryp, duz emele getirýärler.



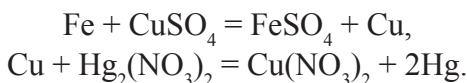
Işjeňligi wodoroddan pes metallar okislendiriji kislotalara täsir edende, geçýän reaksiýada duzdan başga-da kislota emele getirijiniň oksidi we suw emele gelýär:



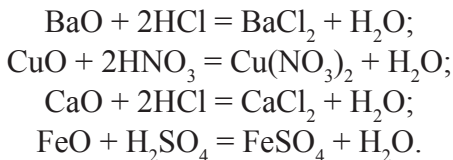
Mundan başga-da, azot kislotasynyň metala täsirinden emele gelýän maddalar metalyň tebigatyna hem baglydyr:



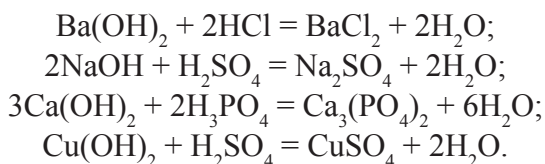
Işjeň metallar özünden işjeňligi pes bolan metalyň duzuna täsir eden-de, ony gysyp çykarýar we täze duz emele getirýär:



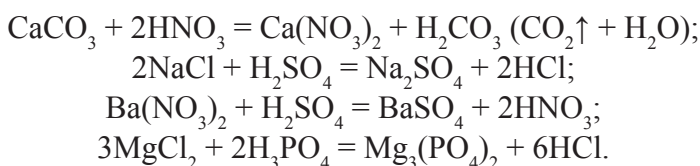
2. Esas ýa-da amfoter oksidler kislotalar bilen täsirleşende, duz emele getirýärler:



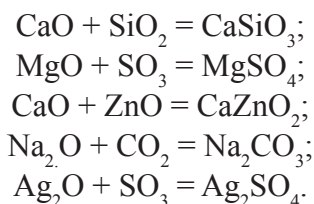
3. Esaslaryň kislotalar bilen neýtrallaşma reaksiýasy duzlary almakda has belli ýollaryň biridir:



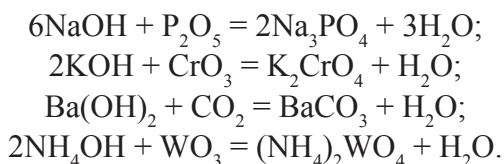
4. Duzlar bilen kislotalar reagirleşende, täze duz we kislota emele gelýär:



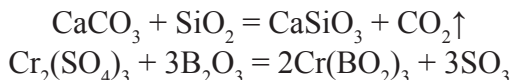
5. Esas oksidleri kislota we amfoter oksidler bilen reagirleşenlerinde duz alynýar:



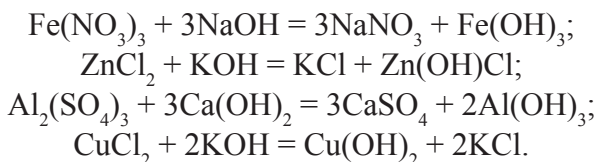
6. Esaslaryň we kislota oksidleriniň özaratäsirleşmesi duzlaryň emele gelmegine getirýär:



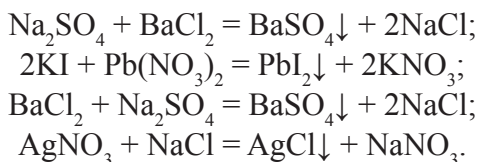
7. Duzlaryň kislota oksidleri bilen reagirleşmeginde, täze duzlar emele gelýär:



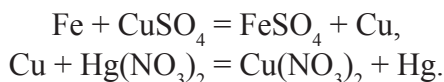
8. Duzlar esaslar bilen täsirleşende, täze esas hem-de duz emele gelýär:



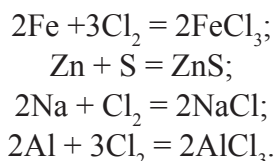
9. Dürli duzlaryň özaratäsirleşmegi netijesinde täze duzlar emele gelýärler. Netijede, çökündi çökyän bolsa, oňa daşyndan seredip hem göz ýetirmek bolýar.



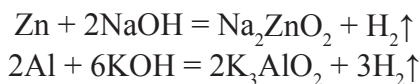
10. Metallar duzlar bilen täsirleşende täze duz we metal alynýar:



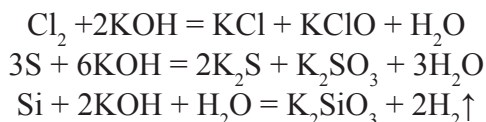
11. Metallaryň metal däl elementler bilen özara reaksiýalarynda kislorodsyz kislotalaryň duzlary emele gelýärler:



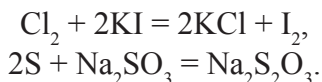
12. Metallaryň aşgarlar bilen täsirleşmesi duzlaryň emele gelmegine we wodorodyň bölünip çykmagyna getirýär:



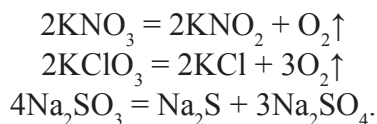
13. Metal däller hem aşgarlara täsir edýärler. Bu reaksiýalarda bir ýa-da bir-näçe duz emele gelýär:



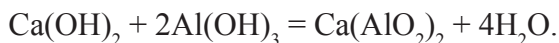
14. Metal däller duzlar bilen täsirleşende täze duz we metal däl madda alynýar:



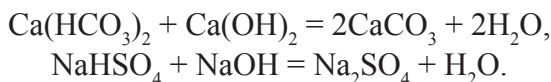
15. Duzlaryň termiki dargamagy täze duzlary emele getirýär:



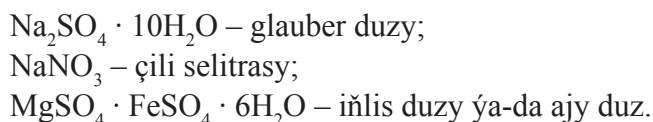
16. Esaslar bilen amfoter gidroksidler täsirleşenlerinde duz alynýar:



Turşy duzlara esaslar täsir edende, normal duz alynýar:



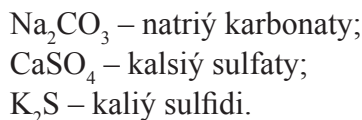
Normal duzlaryň nomenklaturasy – atlandyrylyşy. Duzlaryň atlandyrylyşy her hili bolýar. Şol bir duz dürli hili atlandyrylyp bilner. Meselem, KNO_3 duzuny kaliý selitrasy, azot-kaliý duzy, azotturşy kaliý, kaliý nitraty diýlip atlandyrylýar. Mundan başga-da, duzy ilkinji bolup alan adamyň ýa-da alnan, çykýan ýurdunyň adyna görä atlandyrylýan duzlar hem bar, mysal üçin:



Ýöne, duzlaryň esasy atlandyrylyşlary bular bolman, olar düzümlerine görä atlandyrylýar. Duzlaryň atlary duzy emele getiren kislota galyndysynyň we esas galyndysynyň (metalyň) adyndand düzülýär. Normal duzlaryň (şonuň ýaly-da turşy duzlaryň) atlary kislota emele getiriji elementiň adynyň ýanyna turşy sözi goşulyp, metalyň ady gelýär: Na_2SO_4 – kükürt turşy natriý.

Kislorodsyz kislotalaryň duzlarynyň adynda turşy sözi bolman, diňe metalyň ady bilen kislotalaryň duzynyň adyndand düzülýär, meselem, KCl – kaliý hlorigi.

Mundan başga-da, duzuň ady bilen metal sözüne kislotalaryň duzynyň ady goşulyp düzülýär. Meselem, Na_2SO_4 – natriý sulfaty.



Eger-de kislota emele getiriji element birnäçe kislota emele getirýän bolsa, onda kislorodsyz kislotalaryň duzynyň ady *-idi*, pes walentli kislorodly kislotalaryň ady *-iti*, ýokary walentlisi *-aty* soňlama bilen tamamlanýar:

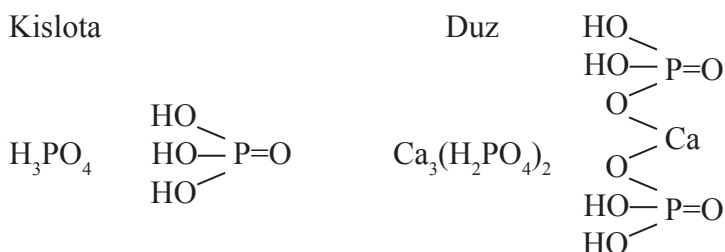


PbSO_3 – gurşun sulfiti;
 PbSO_4 – gurşun sulfaty.

Häzirki döwürde himikleriň aglabasy duzlary atlandyranlarynda halkara (latyn) nomenklaturasyndan peýdalanýarlar. Bu nomenklaturada duzuň ady, metalyň ady we kislota galyndysynyň latynça ady bilen berilýär.

Turşy duzlar. Iki we köp esasly kislotalaryň bir ýa-da iki wodorodynyň ornuny metal ionynyň tutmagy netijesinde emele gelen duzlara *turşy duzlar* diýilýär. Turşy duzlary beýleki duzlardan tapawutlandyrmak üçin gurluş formulasyny ýazmak zerurdyr:

Turşy duzlaryň adaty we gurluş formulalary

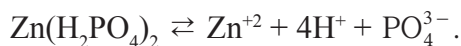
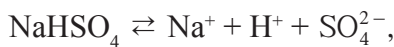


Elektrolitiki dissosiasiýa teoriýasyna laýyklykda položitel zaryadlanan metal we wodorod ionlaryna hem-de otrisatel zaryadlanan kislota galyndysyna dargaýan maddalara *turşy duzlar* diýilýär.

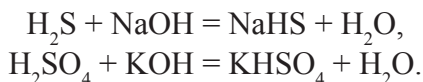
Kislotalaryň wodorod atomlaryny metallara doly çalşylyp, normal (orta) duzlar, doly çalşylmadyk ýagdaýynda turşy duzlary emele getirmeginiň mysallary 1.2-nji tablisada berildi.

1.2-nji tablisa

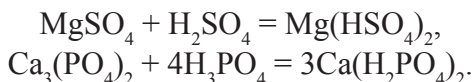
Kislota	Duzlar	
	Wodorod ionlary doly çalşylanda	Wodorod ionlary doly çalşylmadyk ýagdaýynda (turşy duzlar)
HCl	NaCl, CaCl_2 , AlCl_3	
H_2S	K_2S , CuS, As_2S_3	KHS
HNO_3	NaCl, CaCl_2 , AlCl_3	
H_2SO_4	Na_2SO_4 , ZnSO_4 , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	NaHSO_4
H_3PO_4	Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	KH_2PO_4 , K_2HPO_4



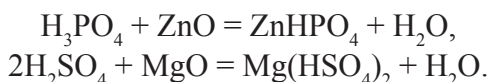
Turşy duzlaryň alnyşy. Turşy duzlaryň alnyş ýollary normal duzlaryňka garanda azdyr. Turşy duzlar, esasan, kislotalaryň wodorodyny metal doly çalyşmadyk ýagdaýynda emele gelen önümlerdir. Şonuň üçin hem, turşy duzlar köp esasly kislotalar emele getirýärler. Turşy duzlaryň alnyşynyň esaslary şu aşakdakylardyr:



Normal duzlara kislotalar täsir edenlerinde, turşy duzlar alynýar:



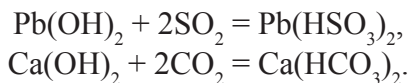
Köp esasly kislotalara oksidler täsir edende hem turşy duzlar alynýar:



Duzlara kislota oksidleri täsir edende, käbir reaksiýalarda turşy duz emele gelýär. Mysal üçin, Na_2CO_3 maddasynyň suwuk doýgun erginine CO_2 gazy goýberilende, NaHCO_3 emele gelýär:



Esaslar bilen kislota oksidleri täsirleşende turşy duz emele gelýär:



Turşy duzlaryň atlandyrylyşy. Turşy duzlaryň atlary orta duzlaryň atlarynyň ýanyna «turşy» ýa-da «gidro» sözi goşulyp düzülýär:

KHS – kaliý gidrosulfidi;
 KHSO_4 – turşy kükürt turşy kaliý – kaliý gidrosulfaty;
 NaHCO_3 – turşy kömür turşy natriý – natriý gidrokarbonaty.

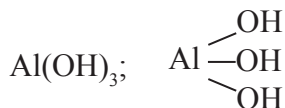
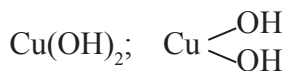
Eger-de köp esasly kislotalaryň diňe bir ýa-da birnäçe wodorodyny metal çalşan bolsa, duzuň düzümindäki wodorodyň sany görkezilip ýa-da birlenji, ikilenji diýlip atlandyrylýar:

NaH_2PO_4 – natriniň birlenji fosfaty ýa-da natriý digidrofosfaty;
 Na_2HPO_4 – natriniň ikilenji fosfaty ýa-da natriý gidrofosfaty.

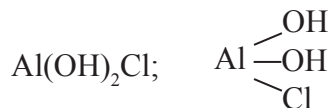
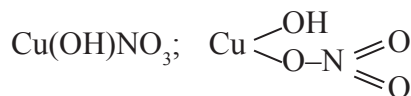
Esas duzlar. Esaslaryň gidroksid toparynyň doly däl-de, bir bölegini kislota galyndysyna çalşylmagy netijesinde emele gelen önümlerine *esas duzlar* diýilýär. Şu nukdaýnazardan olaryň gurluşlaryny hem esaslaryňky bilen deňeşdirilip seredilse, has aýdyň bolýar.

Sada gurluşly formulalar

Esaslar



Duzlar

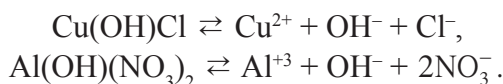


Esaslaryň gidroksid ionlaryny kislota galyndylaryna doly çalşylyp, normal (orta) duzlar, doly çalşylmadyk ýagdaýynda esas duzlaryny emele getirmeginiň mysallary 1.3-nji tablisada getirildi:

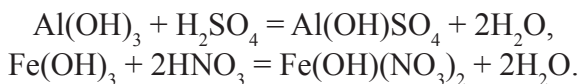
1.3-nji tablisa

Esas	Duzlar	
	Gidroksid ionlary kislota galyndysyna doly çalşylanda	Gidroksid ionlary doly çalşylmadyk ýagdaýynda (esas duzlar)
LiOH	LiCl, LiNO ₃ , Li ₂ SO ₄	
Ca(OH) ₂	CaCl ₂ , CaSO ₄ , Ca(NO ₃) ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca(OH)Cl, Ca ₂ (OH)PO ₄
Cr(OH) ₃	CrCl ₃ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ , CrPO ₄	Cr(OH) ₂ Cl, Cr(OH)SO ₄

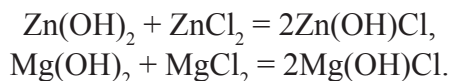
Erginlerinde esas duzlar položitel zarýadlanan metala, otrisatel zarýadlanan gidroksid toparyna we kislota galyndysyna dargaýarlar:



Esas duzlaryň alnyşy. Esas duzlary emele getirýän reaksiýalar köp däl. Olar köp esasly-kislotaly esaslaryň gidroksid toparlarynyň kislota galyndysyna doly çalşylmadyk reaksiýalarda emele gelýär. Esas duzlar, köplenç, esaslara kislota täsir etdirilende emele gelýärler:



Esas duzlar esaslary bilen duzlaryň arasyndaky täsirleşmede hem emele gelýärler:



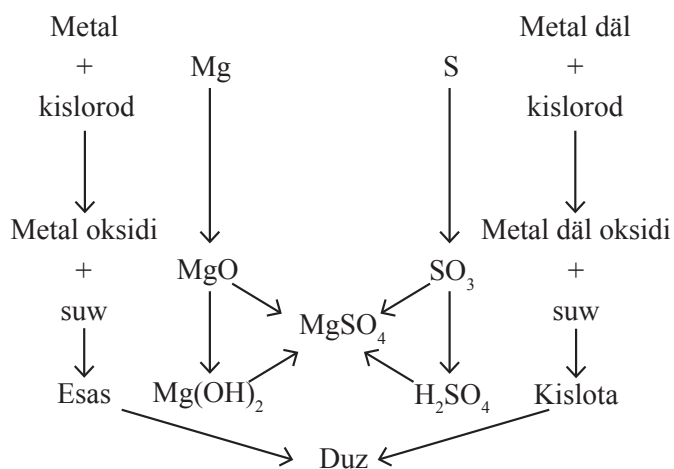
Esas duzlaryň atlandyrylyşy. Esas duzlar – gidroksid toparyny saklaýanlygy üçin olaryň atlary emele gelende «gidrokso» sözi goşulýar hem-de eger metal dür-

li walentlilik görkezýän bolsa onda walentligi görkezilýär. Şunlukda, gidroksid toparynyň sany *di-*, *tri-* önünden goşulmalar arkaly aňladylýar.

Zn(OH)Cl – sinkiň esas hloridi ýa-da sink gidroksohloridi;
 Fe(OH)Cl – demriň esas hloridi ýa-da demir (II) gidroksohloridi;
 Cr(OH)Cl_2 – hrom (III) gidroksohloridi;
 $\text{Cr(OH)}_2\text{Cl}$ – hrom (III) digidroksohloridi;
 $\text{Ti(OH)}_3\text{Cl}$ – titan (IV) trigidroksohloridi;

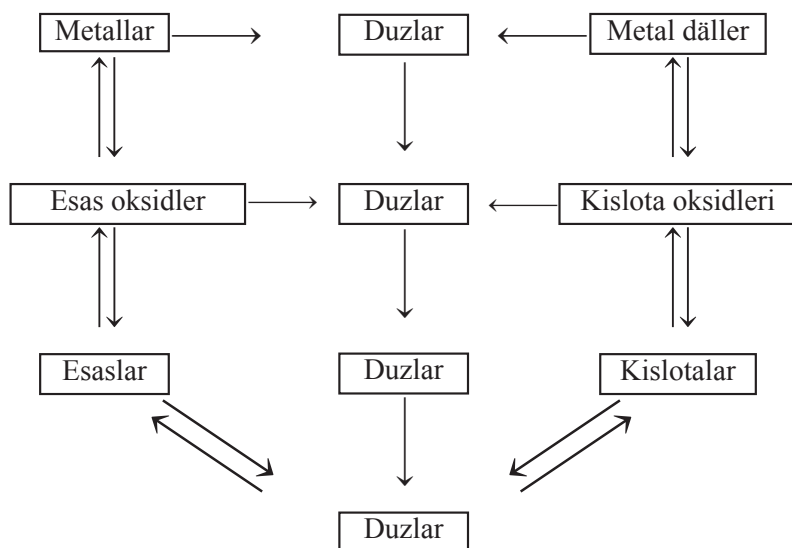
Iki sany metal bilen bir kislotadan emele gelen duzlara *ikili duzlar* diýilýär, bir metaldan we iki kislotadan emele gelen duzlara bolsa, – *garyşan duzlar* diýilýär. Ikili duzlaryň mysaly hökmünde alýumokalili kwaslary (zäk) ýa-da kaliniň-alýumininiň sulfatyny, $\text{KAl(SO}_4)_2$ getirse bolar. CaClOCl (ýa-da CaOCl_2) – duz kislotasynyň (HCl) we hlorumtylrak kislotanyň kalsiý duzy garyşan duzdur.

Ýokarda organiki däl maddalaryň klaslaryna seredip geçmek bilen metallaryň we metal dälleriň okislenmegi netijesinde alynýan önümler bilen tanyşdyk. Olaryň öz aralaryndaky öwrülişikleri barada 1.1-nji suratdaky çyzgydan aýdyň görünýär.



1.1-nji surat. Metallaryň we metal dälleriň okislenme önümleri

Şoňa meňzeş (ýöne formulasyz) çyzgy (1.2-nji surat) XVIII asyryň ahyrynda – XIX asyryň başynda işlenilip düzülipdi. Ol dürli klasdaky maddalaryň arasyndaky baglanyşyk baradaky meselelere jogap tapdy, olary anyklaşdyrdy we şonuň bilen birlikde, himiki düşüňjeleriň giňelmegine ýardam berdi. Häzirki döwürde bu çyzgyny elementleriň kislorod we suw bilen özaratäsiriniň iň çetki ýagdaýlary hökmünde garalýar.



1.2-nji surat. Organiki däl maddalaryň esasy klaslarynyň arasyndaky genetiki baglanyşyk

1.5-nji tablisa

Käbir elementleriň oksidleriniň, gidroksidleriniň, kislotalarynyň we olaryň duzlarynyň atlandyrylyşy

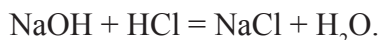
Element	Ýokary walentlilikli oksidleri	Gidroksidleri (esaslary)	Kislotalary	Esaslaryň we kislotalaryň ady	Duzlaryň ady
1	2	3	4	5	6
Li	Li ₂ O	LiOH		Litiý gidroksidi	
Na	Na ₂ O	NaOH		Natriý gidroksidi	
K	K ₂ O	KOH		Kaliý gidroksidi	
Mg	MgO	Mg(OH) ₂		Magniý gidroksidi	
Ca	CaO	Ca(OH) ₂		Kaliý gidroksidi	
Sr	SrO	Sr(OH) ₂		Stronsiý gidroksidi	
Ba	BaO	Ba(OH) ₂		Bariý gidroksidi	
Al	Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃		Alýuminiý gidroksidi	
Fe	Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₃		Demir gidroksidi	
B	B ₂ O ₃		H ₃ BO ₃	Bor kislotasy	Borat
C	CO ₂		H ₂ CO ₃	Kömür kislotasy	Karbonat
Si	SiO ₂		H ₂ SiO ₃	Kremniý kislotasy	Silikat
N	N ₂ O ₅		HNO ₃	Azot kislotasy	Nitrat

1.5-nji tablisanyň dowamy

1	2	3	4	5	6
P	P ₂ O ₅		H ₃ PO ₄	Fosfor kislotasy	Fosfat
S	SO ₃		H ₂ SO ₄	Kükürt kislotasy	Sulfat
Cr	CrO ₃		H ₂ CrO ₄	Hrom kislotasy	Hromat
Mo	MoO ₃		HMoO ₄	Molibden kislotasy	Molibdat
Mn	Mn ₂ O ₇		HMnO ₄	Marganes kislotasy	Permanganat
Cl	Cl ₂ O ₇		HClO ₄	Hlor kislotasy	Perhlorat
			HF	Ftorwodorod kislotasy	Ftorid
			HCl	Hlorwodorod kislotasy	Hlorid
			HBr	Bromwodorod kislotasy	Bromid
			HI	Ýodwodorod kislotasy	Iodid
			H ₂ S	Kükürtwodorod kislotasy	Sulfid

* * *

Belläp geçişimiz ýaly, kislotalaryň esaslar bilen täsirleşmesine başgaça bitaraplaşma täsirleşmesi (neýtrallaşma reaksiýasy) hem diýilýär. Munda kislotanyň H⁺ iony bilen esasyň OH⁻ ionlarynyň özaratäsirleşmegi arkaly suw emele gelýär. Şunda ergin neýtrallaşýar: mysal üçin,



Oksidler, esaslar, kislotalar we duzlar halk hojalygynda, tehnikada we durmuşda giňden ulanylýarlar. Olardan käbirleri şulardyr: Na₂O, Li₂O, K₂O – himiýa senagatynda, metallurgiýada we ş.m. CaCO₃, CaO, MgO – gurluşykda, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄ – himiýa senagatynda, azot, fosfor we beýleki mineral dökünleri öndürilende ulanylýarlar.

Organiki däl himiýada käbir elementleriň iň köp duş gelýän oksidleri, gidroksidleri, kislotalary we olaryň duzlarynyň atlandyrylyşynyň mysallary 1.5-nji tablisada getirilendir. Görşümüz ýaly, tablisada esas we kislota oksidleri hem-de olaryň emele getirýän gidroksidleri we kislotalary görkezilendir. Kislorodsyz kislotalar, esasanam, şulardyr: HF, HCl, HBr, HI, H₂S.

Ýokarda getirilen elementleriň köp walentliligi ýüze çykarýandyklary üçin, başga-da, birnäçe oksidler, gidroksidler we olaryň degişli duzlary bardyr. Meselem, azotly kislota HNO₂ (duzlary – nitritler), kükürtli kislota – H₂SO₃ (duzlary – sulfitler) we başgalar. Has-da bu häsiýeti periodiki tablisanyň VI, VII toparlaryň elementleri bolan Cr, Mo, Mn, W, Cl, Br, I we beýlekiler güýçli ýüze çykarýarlar. Sebäbi olar himiki reaksiýalarda atomyň daşky gatlagynda elektronlaryň sanynyň köplügi zerarly elektronlary dürli mukdarda berýärler we dürli položitel okislenme derejesini ýüze çykarýarlar. Olaryň şeýle häsiýetini ýüze çykarýan täsirleşmelerine *okislenme-gaýtarylma* reaksiýalary diýilýär.

§ 1.8. Atomyň gurluşy

Köp wagtlap ylymda atomlar bölünmeýärler, ýagny olaryň has ýönekeý düzümler bolup, ýok diýen düşüňje höküm sürdi. Bu ýagdaý XIX asyryň ahyryna çenli dowam edip, atom materiýanyň in kiçi bölünmeýän bölejigi, ýagny bölünmegiň in soňky derejesi diýlip düşünilipdir. Şeýle hem atomlar üýtgeşsiz: berlen elementiň atomy hiç bir şertlerde, haýsy hem bolsa beýleki bir elementiň atomyna öwürlip bilmeýär diýlip hasaplanylýpdyr. Ýöne, XIX asyryň ahyrynda atomlaryň düzüminiň çylşyrymlydygy we olaryň özara öwürülişikleriniň mümkindigi barada şaýatlyk edýän üç açyş: 1) 1896-njy ýylda A. Bekkerel tarapyndan radioaktiwligiň açylmagy; 2) 1897-nji ýylda J. J. Tomson tarapyndan elektronyň açylmagy we onuň öňden mälim bolan katod şöhlesidiginiň belli bolmagy (ony 1874-nji ýyldan başlap Kruks öwrenipdir); 3) 1895-nji ýylda W. Rentgen tarapyndan rentgen şöhleleriniň açylmagy uly ähmiýete eýe boldy. Mundan başga-da, periodiki kanunyň açylmagy atomyň gurluşyny öwrenmeklige uly itergi berdi. Şular we soňky ylmy barlaglar, dogrudanam atomyň çylşyrymly gurluşynyň barlygyny, onuň birnäçe bölejiklerden durýandygyny subut etdi.

§ 1.8.1. Atomdaky bölejikler

Belläp geçişimiz ýaly, XIX asyryň ahyrynda gazlardaky elektrik razýadlarynyň öwrenilmegi atomyň bölünmeýän ýönekeý bölejikdigi hakyndaky garaýşyň soňuna cykýar. 1879-njy ýylda inlis fizigi Tomson otrisatel zarýadlanan elektrony açýar. Onuň zarýady $1,602 \cdot 10^{-19}$ kulon (C).

Elektronynyň massasy bolsa $9,1095 \cdot 10^{-28}$ g. Başgaça aýdanymyzda, atomyň çylşyrymly gurluşa eýe bolup, has kiçi gurluş birliklerinden durýandygy belli bolýar. Atomyň çylşyrymly gurluşyny öwrenmekde we anyklamakda radioaktiwlik hadysasynyň açylmagy we öwrenilmegi has-da uly ähmiýete eýe bolýar. Radioaktiwlik – bu maddalaryň içinden parran geçmäge, howany ionlaşdyrmaga ukyply şöhlelenmedir. Ol şöhleler fotografiýa plastinkalaryny garaldýar. Bu hadysany ilkinji gezek 1896-njy ýylda fransuz fizigi A. Bekkerel uranyň birleşmelerinde açýar. Soňra ol ugry Mariýa Kýuri-Sklodowskaýa we Pýer Kýuri dagylar düýpli öwrenýärler we ösdürýärler. Olar uranyň magdanlarynda täze iki radioaktiw ^{84}Po – poloniý we ^{88}Ra – radiý elementlerini açýarlar. Är-aýal Kýurileriň we inlis fizigi E. Rezerfordyň işleri netijesinde radioaktiw şöhleleriniň birmeňzeş dældigi, olaryň magnit we elektrik meýdanlarynyň täsiri astynda 3 sany akyma bölünýändigini belli bolýar. Ol 1.3-nji suratdaky ýaly, dürli zarýadly plastinkalaryň üstünden hem-de magnit meýdanyndan radioaktiw şöhleler goýberilende, olaryň α^+ , β^- we γ^0 şöhlelerine dargýandygy bilen düşündirilýär.

Çyzgydan görnüşi ýaly, γ^0 şöhleleri sowulman göni geçýärler; α^+ -şöhleleri otrisatel zarýadly; β^- -şöhleleri bolsa položitel zarýadly plastinkalara tarap sowulýarlar. α^+ -şöhleleri massasy geliý elementiniň massasyna deň bolan bölejiklerdir. Diýmek, olar geliniň zarýadlanan atomlarydyr.

β^- -şöhleleri bular çalt hereketlenýän elektronlaryň akymydyr. γ^0 -şöhleleriniň zarýady ýokdur, şonuň üçin olar sowulman geçýärler. Olar (rentgen şöhleleri ýaly) maddalaryň, jisimleriniň içinden parran geçip bilmeklik häsiýetine eýedirler. Şu açyşlaryň netijesinde atom nähili gurluşa eýe diýen sorag ýüze çykýar.

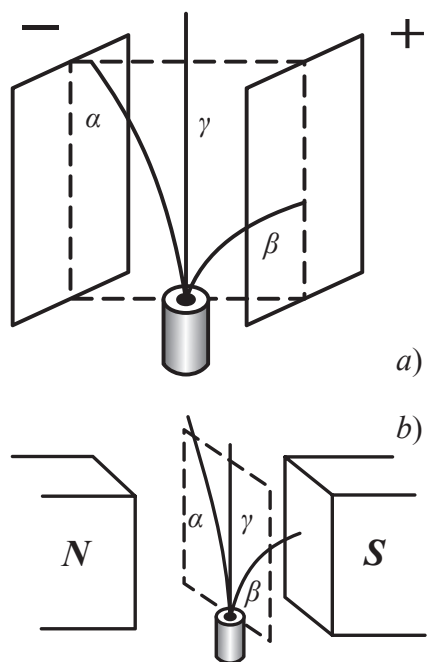
Atomyň çylşyrymly gurluşynyň bardygy subut edilenden soň, onuň modelini düzmek, ýagny şol bölejikleriň atomda ýerleşiş tertibini görkezmek meselesi ör boýuna galýar.

Atom položitel we otrisatel zarýadlary tarapyndan deňagramlaşan elektroneýtral (bitarap) bölejikdir diýlen teklipler hem bolupdyr.

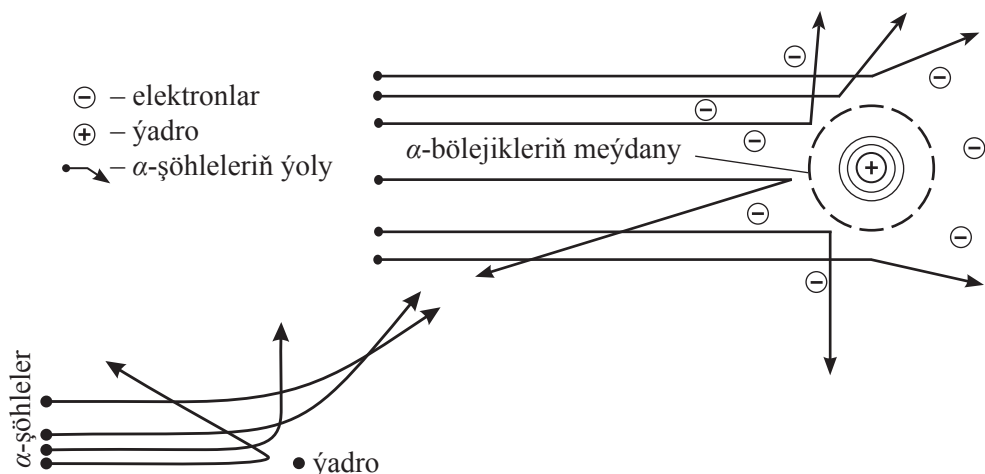
J. J. Tomson tarapyndan 1903-nji ýylda teklipe edilen modelde atom onuň tutuş göwrümi boýunça deňölçegli paýlanan položitel zarýaddan we şol zarýadyň içinde yrgyldaýan elektronlardan ybarat bolup durýar.

Atomyň gurluşyny öwrenmekde inlis alymy E. Rezerfordyň işleri esasy orny tutýar. Tomsonyň gipotezasyny barlamak we atomyň has takyk içki gurluşyny kesgitlemek üçin α -bölejiklerini ýaýratmak boýunça tejribeleri geçirip, ol 1911-nji ýylda atomyň ilkinji modelini – *atomyň ýadro modelini* düzýär. Ol munuň üçin Wilsoňnyň kamerasynda, ol ýuka 0,0005 mm galyňlykdaky altyn gabygyny α -bölejikler bilen urlanda, α -şöhleleriň ýuka metal örtügendin geçişiniň şekilini alyp, şol şöhleleriň uçuş traýektoriasyny öwrenýär. Şonda alym α -bölejikleriň käbir böleginiň öz ýolundan gyşarandygyny, käbirleriniň hatda yzyna dolanandygyny görýär we ondan batyrça netije çykarýar. Ol tejribede α -şöhläniň toplumu goýberilende, 1.4-nji suratdaky gurluş emele gelýär.

Bu hadysa α -bölejikleriniň pytramagy ady bilen bellidir. α -bölejikleriniň ýolunyň üýtgetmeginiň, olaryň şol altyn gabygyndaky položitel zarýadlary bolan ýadro bilen çaknyşyp, birmeňzeş zarýadly bolandygy üçin kulon iteriji güýçleri tarapyndan iteklenendigi üçindir diýlip düşündirilýär, çünki ýadronyň massasy



1.3-nji surat. Radioaktiw şöhlelenmäniň elektrik (a) we magnit (b) meýdanlarynda dargaýşy



1.4-nji surat. E. Rezerfordyň tejribesiniň düşündirilişi

α -bölejikleriniň massasyndan uly bolýar. α -bölejikleriniň atomdaky elektronlar bilen bolan çakyşmasy bolsa, olara uly täsir edip durmaýar, çünki elektronlaryň massasy α -bölejikleriň massasyndan 7500 esse kiçidir.

Çyzgydan görnüşü ýaly, α -bölejikleri položitel meýdana düşmese we položitel bölejige gabat gelmese, ol dogry geçýär, eger-de položitel meýdana düşse, gyşarýar we položitel bölejige gabat gelse, yzyna gaýdýar.

Şeýlelikde, Rezerford öz ylmy barlaglarynyň netijesinde atomyň gurluşynyň planetar modelini hödürleýär. Bu modele görä, edil Günün daşynda planetalaryň aýlanyşy ýaly, atomyň merkezinde, onuň massasynyň esasy bölegini (99,9%-ini) tutýan we ähli položitel zarýady, ýagny protonlary (p^+) we neýtronlary özünde jemleýän ýadro ýerleşip, onuň daşyndan orbitallarda bolsa, otirisatel zarýadly elektronlar (e^-) aýlanýarlar we olar atomda ýadronyň daşynda elektron gatlaklaryny emele getirýärler.

Elektronlaryň otirisatel zarýadlarynyň jemi bilen ýadronyň položitel zarýady özara deňdigi, ýagny protonlaryň we elektronlaryň sany deň bolany üçin atom tutuşlygyna zarýadsyz, ýagny elektroneýtral halda bolýar. Elektronlaryň aýlanmagy netijesinde ýüze çykýan merkezden daşlaşdyrýan güýç elektronlaryň garşylykly zarýadlanan ýadro bolan elektrostatiği çekişme güýji bilen deňagramlaşýar. Üstesine-de, elementiň atomynyň položitel zarýady san taýdan şol elementiň periodiki sistemadaky tertip belgisine deňdir. Diýmek, elementiň periodiki sistemadaky tertip belgisi ýöne bir tertibi aňladýan san bolman, eýsem, ol elementiň möhüm hemişeligi bolup durýar. Ol san ýadronyň položitel zarýadyna deňdir. Onda şol ýadronyň daşynda aýlanýan elektronlaryň sany hem şol elementiň tertip belgisine deňdir.

Rezerford tarapyndan döredilen ýadro modeli ylymda atomyň häsiýetlerini düşünmekde uly üstünlik bolýar. Emma kähalatlar bu nazaryýet käbir anyk belli bolan faktlar bilen gapma-garşy gelýär. Meselem, bu planetar model atomyň näme üçin durnukly sistemadygyny düşündirip bilmeýär. Bu nazaryýete görä, elektronlar ýadronyň daşyndan aýlanmak bilen öz energiýasynyň bellibir bölegini elektromagnit yrgyldylary görnüşinde bölüp çykarmaly. Bu bolsa elektronlary ýadro dartýan elektrostatik güýçler bilen ýadronyň daşynda aýlanýan elektronlaryň merkezden daşlaşýan güýçleriniň arasyndaky deňagramlylygyň bozulmagyna getirmeli. Şeýlelikde, üznüksiz halda elektromagnit energiýasyny goýberýänligi üçin elektron barha energiýasyny ýitirip, ýadro ýakynlaşmaly we ýadronyň üstüne ýykylmaly. Şeýlelikde, atomyň özi-de dowam etmesini bes etmeli. Emma hakykatda atom örän durnukly we çäksiz halda dowam edip bilýän sistemadyr. Şeýle hem Rezerfordyň modeli atom spektriniň häsiýetini düşündirip bilmeýär. Belli bolşy ýaly, Gün şöhləsi aýna prizmasyndan geçende, reňkli (älemgoşar ýaly) spektrleri emele getirýär. Bu Gün ýygynyň dürli ýygylýkdaky elektromagnit tolkunlaryndan durýandygy bilen düşündirilýär. Sebäbi dürli ýygylýkdaky tolkunlar prizma tarapyndan birmeňzeş dowülmeyärler we tutuşlaýyn spektriň emele gelmegine getirýär. Tutuşlaýyn spektrleri aşa gyzdyrylan suwuk we gaty maddalar hem emele getirýärler. Aşa gyzdyrylan gazlar we buglar bolsa aýry-aýry reňkli çyzyklardan durýan spektrleri berýärler. Şonuň üçin, ol spektrlere *çyzykly spektrler* diýilýär. Özi-de bir elementiň atomy beýleki elementiň atomyndan tapawutlanýan kesgitli spektri emele getirýär. Şeýlelikde, Rezerfordyň modeli atomyň durnuklylygyny hem-de gazlaryň, buglaryň spektrleriniň çyzyklylyk häsiýetini düşündirip bilmeýär.

Elementleriň rentgen şöhlelerini öwrenmek bilen iňlis alymy G. Mozli atomyň položitel zarýadynyň ululygy onuň periodiki sistemasyndaky tertip belgisine deňligini subut etdi.

Şeýlelikde, atomyň ýadrosyndaky položitel zarýadyň ululygy, ýagny protonyň sany, hem-de položitel zarýadynyň meýdanynda ýadronyň daşynda aýlanýan elektronlaryň sany elementiň tertip belgisine deňdir. Meselem, wodorodyň H tertip belgisi 1 bolsa, diýmek, onuň ýadrosynda 1 proton (p^+) we daşynda 1 elektron (e^-) bar ýa-da misiň tertip belgisi 29 bolsa, onda onuň ýadrosynda 29 p^+ bar we onuň daşynda 29 e^- aýlanýar. Şunuň ýaly beýleki elementleriňkini hem göz önüne getirse bolýar.

Eger-de atom, ýadro we elektron şar şekilli diýsek, onda atomyň diametri, takmynan, 10^{-10} sm, ýadronyňky bolsa, $10^{-15} \div 10^{-14}$ sm çemesi diametri bar, ýagny ýadro atomdan 100 000 esse kiçidir. Diýmek, ol atomyň göwrüminiň $1/10^5$ bölegini tutýar. Eger-de has düşnükli bolar ýaly, atomyň diametrini ulaldyp, 100 m diýsek, onda ýadronyň diametri 1 mm-den geçmezdi. Şol bir wagtyň özünde atom ýadrolarynyň massasy ägirt uludyr. Deňeşdirmä görä, ýadro atomda şeýle köp mas-

sany özünde jemlese-de, örän kiçi meýdany, ýagny futbol meýdanynda bir iňňejik ýere dürtülende, şonuň tutýan meýdany ýaly ýeri eýeleýär. Eger-de 1 sm^3 (1 ml) göwrüme atom ýadrolaryny ýygناسak, onda şol göwrümiň massasy 116 mln tonna töweregi bolardy.

Häzirki zaman düşüňjelerine laýyklykda atom, esasan, üç sany elementar bölejikden ybarat bolup durýar (1.6-njy tablisa). Olaryň hersiniň özüne degişli zarýady we massasy bar.

1.6-njy tablisa

Käbir elementar bölejikler barada maglumat

Bölejik	Belgisi	Dyňçlyk massasy		Zarýady, C (kulon)
		kg	Otnositel massasy	
Proton	p^+	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$+1,6021913 \cdot 10^{-19}$
Neýtron	n^0	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0
Elektron	e^-	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$-1,6021913 \cdot 10^{-19}$

Atomyň ýadrosynyň hem çylşyrymly gurluşy bolup, onda köpsanly bölejikleriň bardygynyň üsti açyldy. Ýadro, esasan, iki bölejikden – protondan p^+ we neýtrondan n^0 durýar. Ýadronyň položitel zarýadyny berýän protonlar bolup durýarlar. Olaryň sany ýadronyň zarýadynyň ululygyny, diýmek, himiki elementiň atom (tertip) nomerini kesgitleýär. 1.6-njy tablisada getirilen atomy emele getirýän elementar bölejikleriň – protonyň, neýtronyň we elektronyň esasy häsiýetnamalaryndan görnüşi ýaly, elektronyň massasy protonyň we neýtronyň massasyndan 1840 esse diýen ýaly ýeňil. Şonuň üçin hem, atomyň massasy praktiki taýdan (iş ýüzünde) ýadronyň massasyna – *nuklonlaryň* (protonlaryň we neýtronlaryň) massalarynyň jemine deň bolýar.

Rus alymlary D.D.Iwanenko we E.N.Gapon 1932-nji ýylda ýadronyň proton-neýtron teoriýasyny işläp düzýärler. Şu teoriýa laýyklykda hemme atomlaryň ýadrolarynyň wajyp häsiýetnamasy bolup ýadronyň düzümine girýän nuklonlaryň (Z protonlaryň we N neýtronlaryň) umumy sanyna deň bolan *massa sany* A hyzmat edýär:

$$A = Z + N.$$

Ýadronyň möçberi juda kiçi bolsa-da ýadronyň dykzlygy gaty uly 10^{14} g/sm^3 bolup, onda köp güýjüň (energiýanyň) toplanandygyny görkezýär. Ýadrodaky protonlaryň p^+ we neýtronlaryň n^0 sany deň we deň däl bolup hem bilýär. Meselem, kislorod atomynyň ^{16}O ýadrosynda $8 p^+$ we $16 - 8 = 8 n^0$ bar, emma 104-nji element

* Elementiň massa sany we atom nomeri (protonlarynyň sany) himiki elementiň simwolynyň (belgisiniň) çep tarapynda san indeksleri arkaly belgilenýär: ýokarky indeks massa sanyny, aşaky indeks bolsa, ýadronyň zarýadyny aňladýar.

Rezerfordide ${}_{104}^{261}\text{Rf}$ 104 proton p^+ we $261 - 104 = 157$ neýtron n^0 bardyr. Olary gysgaça ${}^8_8\text{O}$ ($8p, 8n$), ${}_{104}^{261}\text{Rf}$ ($104p, 157n$) diýlip ýazylyar.

Birnäçe elementlerde şol bir elementiň dürli massaly atomlary bolýar. Meselem, kislorodyň massasy 16, 17, 18 ýa-da hloruň 35, 37 deň bolan atomlary – izotoplary bolýar.

Şol bir elementiň massalary tapawutlanýan, ýadrolarynyň zarýady bolsa, birmeňzeş bolan dürli atomlaryna *izotoplar* diýilýär. Olar aşakdaky ýaly görkezilýär:



Nuklonlaryň sany bir bolup (massasy) zarýadlary dürli bolan atomlaryň görnüşlerine *izobarlar* diýilýär. Meselem, ${}^{40}_{18}\text{Ar}$, ${}^{40}_{19}\text{K}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ we ş.m.

Izotoplarda neýtronlaryň, izobarlarda bolsa, protonlaryň sany dürli bolýar, meselem:

izotoplar – ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ($20p, 20n$), ${}^{42}_{20}\text{Ca}$ ($20p, 22n$), ${}^{43}_{20}\text{Ca}$ ($20p, 23n$);

izobarlar – ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ ($18p, 22n$), ${}^{40}_{19}\text{K}$ ($19p, 21n$), ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ($20p, 20n$).

Dürli massaly izotoplaryň bolany üçin elementleriň atom massalary bitin san görnüşinde bolmaýar: meselem, tebigy hlor massa sany 35 bolan izotopyň 75,4%-inden we massa sany 37 bolan izotopyň bolsa, 24,6%-inden ybarat garyndysydyr. Şonuň üçin hloruň massa sany 35,453 deň bolýar.

Ýadronyň massasy onuň düzümine girýän protonlaryň we neýtronlaryň massalarynyň arifmetiki jeminden elmydama az bolýar. Bu ululyklaryň arasyndaky tapawuda *massanyň defekti* diýilýär. Meselem, geliý ${}^2_4\text{He}$ ($2p, 2n$) izotopynyň ýadrosynyň massasy 4,001 506 m.a.b. *-ine deň, şol bir wagtda iki protonyň we iki neýtronyň massalarynyň jemi 4,031 882 m.a.b.-ine ($2 \cdot 1,007\,276 + 2 \cdot 1,008\,665$) barabar, ýagny massanyň defekti 0,030 376 m.a.b.-ine deň bolýar.

Massanyň defekti ýadro erkin protonlardan we neýtronlardan emele gelende bölünip çykýan energiýa laýyk gelýär we Eýnşteýniň $E = m \cdot c^2$ gatnaşygyndan hasaplanylýp bilner, bu ýerde E – energiýa; m – massa; c – ýagtylygyň wakuumdaky tizligi ($3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Bu gatnaşyk boýunça hasaplananda, geliniň ýadrosynyň iki sany protondan we iki sany neýtrondan emele gelende massanyň 0,030 376 m.a.b.-ine azalmagy energiýanyň ägirt köp ($28,2 \text{ MeV}$) mukdarynyň bölünip çykmagyna laýyk gelýär. Bu ýerden ýadrodaky baglanyşygyň bir nuklona bolan ortaça energiýasynyň, takmynan, 7 MeV-dygy we onuň himiki baglanyşygyň energiýasyndan millionlarça esse köpdügi gelip çykýar. Şonuň üçin hem, maddanyň himiki öwrülişiklerinde ýadro üýtgemeyär.

* 1 m.a.b. (massanyň atom birligi) hökmünde massa sany 12 bolan uglerodyň izotopynyň atomynyň 1/12 bölegi kabul edildi. $1 \text{ m.a.b.} = 1,660\,565 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

§ 1.8.2. Atomyň kwant-mehanika modeli. **Kwant sanlary. Atom orbitallary**

Atomyň gurluşynyň häzirki zaman nazaryýeti mikrobölejikleriň (mikroobýektleriň) hereketini teswirleýän kanunlara esaslanýar. Mikrobölejikleriň massalary we ölçegleri makroskopiki jisimleriň massalary we ölçegleri bilen deňeşdirilende çakdanaşa kiçi bolansoň, aýratyn alnan mikrobölejigiň häsiýetleri we onuň hereketiniň kanunalaýyklyklary klassiki fizika tarapyndan eýýäm köp wagtdan bäri öwrenilen makroskopiki jisimiň häsiýetlerinden we onuň hereketiniň kanunalaýyklyklaryndan hil taýdan tapawutlanýar. XX asyryň 20-nji ýyllarynda fizikanyň täze mikrobölejikleriň hereketini we özaratäsirini teswirleýän bölümi – *kwant* (ýa-da tolkun) mehanikasy bölümi ýüze çykdy. Ol energiýanyň kwantlamagy, mikrobölejikleriň hereketiniň tolkun häsiýeti we mikroobýektleri teswirlemegiň ähtimallyk (statistiki) usuly baradaky düşünelere esaslanýar.

Takmynan, XX asyryň başlarynda hadysalaryň tutuş bir hatarynyň (gyzan jisimleriň şöhle goýbermegi, fotoeffekt, atom spektrleri) energiýa ýaýranda we geçirilende, siňdirilende we bölünip çykanda üznüksiz däl-de, eýsem, diskret ýagdaýda, bölekleyin porsiyalar – *kwantlar* boýunça ýaýraýandygy we geçirilýändigini, siňdirilýändigini we bölünlip çykarylýandygy barada netijä getirdi. Mikrobölejikleriň sistemasynyň energiýasy diňe kwantlaryň sanyna galyndysyz bölünýän kesgitli bahalara eýe bolup bilýär. Şeýlelikde, bu sistemalaryň energiýasy diňe böküşli görnüşde üýtgäp biler, başgaça aýdylyşy ýaly, ol *kwantlaýar*.

Häzirki zaman kwant mehanikasy (ýagny mikrobölejikleriň hereketiniň kanunalaýyklygyny öwredýän ylym) elektronyň iki häsiýetiniň – korpuskulýar-tolkun tebigatynyň barlygyna esaslanyp, atomyň gurluşyny öwrenýär. Elektronyň massasynyň, zarýadynyň bardygyny öň belläp geçipdik. Elektronyň korpuskulýar häsiýetleri onuň öz täsirini diňe bitin görnüşde ýüze çykaryp bilmek ukyby bilen düşündirilýär. Şoňa görä hem, oňa madda hökmünde garasa bolýar. Ýöne elektron-da elektromagnit meýdanynyň tolkun häsiýeti hem bar. Elektronyň tolkun häsiýetleri onuň hereketiniň aýratynlyklarynda, fotoeffektde, Komptonyň effektinde, difraksiýa we interferensiýa hadysalarynda ýüze çykýar. Elektronyň şol iki häsiýetini de-Broýlyň deňlemesi özünde jemleýär:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v},$$

bu ýerde m – elektronyň massasy, v – tizligi, λ – tolkun uzynlygy, h – Plank hemişeligi, ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J/s}$).

Diýmek, elektronyň ýagdaýyny tolkun deňlemesi bilen hem aňladyp bolýar. Sonuň ýaly deňlemäni 1926-njy ýylda awstriýaly alym Erwin Şredinger düzýär.

Elektron atomda elmydama dyngysyz hereketde bolýar. Onuň hereketiniň traýektoriýasyny, koordinatasyny we tizligini şol bir wagtda, pursatda kesgitlemek mümkin dälidigini 1927-nji ýylda W. Geýzenberg görkezdi.

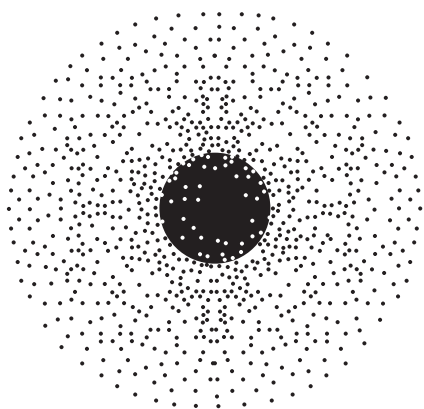
Atomyň gurluşyny öwrenmekde we onda ýüze çykan soraglary çözmekde daniýaly fizik N. Boruň 1913-nji ýylda döreden nazaryýeti ägirt uly ähmiýete eýedir. Onuň nazaryýeti atomyň planetar ýadro modelini ýagtylygyň kwant nazaryýeti bilen baglanyşdyrýar. Ýagtylygyň kwant nazaryýetine laýyklykda şöhleli energiýa jisimler tarapyndan bölek paýlar – kwantlar görnüşinde goýberilýär ýa-da kabul edilýär (ýuwdulýar). Şöhlelenmäniň özi bolsa, fotonlaryň akymy bolup durýar. Şol fotonlaryň energiýasy bolsa şol şöhlelenmäniň ýygylgy näçe ýokary bolsa, ol şonça ýokarydyr. Bor özüniň nazaryýetiniň esasynda atomdaky elektronlaryň energiýasynyň üýtgemeginiň diskret, ýagny üznükli bolýandygyny goýýar. Şoňa görä, atomdaky ýadronyň daşynda elektronlar diňe bir berk kesgitlenen, rugsat edilen, aýlawly orbitalarda aýlanýarlar. Boruň taglymatyna görä, atomyň energiýasynyň şöhlelenmesi diňe elektronlar uzakdaky orbitallardan ýadro ýakyn orbitallara geçende bolup geçýär. Şol bir orbitalda ýerleşýän elektronlar energiýa şöhlelendirmeyär. Energiýanyň kwantynyň ululygy (E) şöhlelenmäniň ýygylgy (ν) ýa-da tolkun uzynlygy (λ) bilen aşakdaky ýaly baglanyşykdaýr (Plank deňlemesi):

$$E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda},$$

bu ýerde E_1 we E_2 – atomyň başlangyç we ahyrky ýagdaýlaryndaky energiýalary, h – Plank hemişeligi (konstantasy), $6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, c – ýagtylygyň wakuumdaky tizligi, ol takyk $2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ($300\,000 \text{ km/s}$).

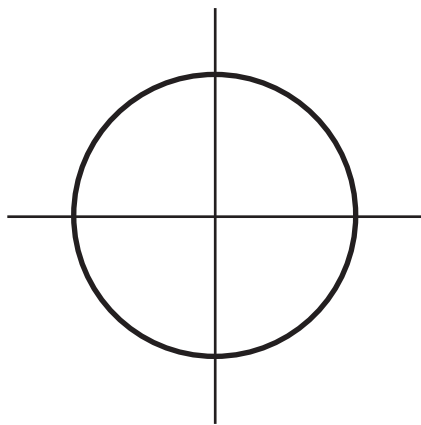
Şeýlelik bilen, Boruň nazaryýeti, atom spektrleriniň liniýalaýyndygyny (çyzyklaýynlygyny) düşündirýär we spektrde çyzyklaryň ýagdaýyny hasaplamaga mümkinçilik berýär. Atomda elektronlar material nokat bolman, eýsem, atomyň ähli göwrümüne ýaýran elektron buludyna meňzeşdir. Şol elektron buludynyň görnüşini häsiýetlendirmek üçin *orbital* diýilýän düşünje girizildi.

Kwant mehanikasynda elektronyň atomdaky ýagdaýynyň modeli hökmünde *elektron buludy* diýen düşünje kabul edildi. Onuň degişli bölümleriniň dyklyzlygy şol ýerde elektronyň barlygynyň ähtimallygyna proporsional bolup durýar. Atomdaky elektron buludynyň bolup biläýjek formalarynyň biri 1.5-nji suratda görkezildi. Bu suratnyň emele gelşini aşakdaky ýaly



1.5-nji surat. Elektron buludy

düşündirip bolar. Goý, bellibir pursatda üç ölçegli giňişlikde ýadronyň golaýynda elektronyň ýerleşiş ýagdaýynyň fotografiýasyny surata almak başartdy diýeliň. Fotografiýada ol nokat görnüşinde bolar. Şu amaly münlerçe gezek örän gysga wagt aralygynda gaýtalasak, elektronyň ýerleşiş ýagdaýy şonça gezek üýtgär. Şol fotografiýalary biri-birleriniň üstüne goýup, olaryň jemini alsak, onda buludy ýatladýan surat emele geler. Elbetde, ol bulut nokatlaryň iň köp ýerinde, ýagny elektronyň has ähtimal bolup biläýjek ýerlerinde has dykyz boljakdygy görnüp dur.



1.6-njy surat.
Çäkli üstün kese kesigi

Elektronyň ýadro bilen baglanyşygy näçe berk boldugyça, şonça-da elektron buludy ölçegleri boýunça kiçi hem-de zaryadynyň paýlanylyşy boýunça dykyz boljakdygy mese-mälim bildirýär. Elektron buludyny, köplenç, elektron buludynyň, takmynan, 90%-ini öz içine alýan *çäkli üst* görnüşinde şekillendirilýär. Şunlukda, onuň dykyzlygy nokatlaryň kömegi bilen görkezilmeýär (1.6-njy surat). Elektronyň ýadronyň daş-töweregindäki giňişligiň has ähtimal bolýan oblastyna *orbital* diýilýär. Çäkli üstün formasyny we ölçeglerini orbitalyň (elektron buludynyň) formasy we ölçegleri hökmünde hasap etmek kabul edildi. Orbital barada-

ky bu düşündirişiň sadalaşdyrylandygyny belläp geçmeli. Orbital – matematiki düşünje, onuň manysy tolkun deňlemesinden gelip çykýar.

Elektronyň atomyň (molekulanyň) berlen ýerinde bolmagynyň ähtimallygyny we onuň energiýasyny hasaplamak – çylşyrymly matematiki mesele. Ol *Şredingeriň tolkun deňlemesi* diýip at alan deňlemäniň kömegi bilen çözülýär.

Şredingeriň deňlemesi ψ tolkun funksiýasyny elektronyň U potensial energiýasy we onuň doly E energiýasy bilen baglanyşdyrýar:

$$\frac{h^2}{8 \cdot \pi \cdot m} \cdot \nabla^2 \psi + (E - U) \cdot \psi = 0,$$

bu ýerde birinji agza elektronyň kinetiki energiýasy, h – Plank hemişeligi;

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2},$$

bu ýerde ψ – tolkun funksiýasynyň x , y we z koordinatalar boýunça ikilenji önüminiň (proizwodnysynyň) jemi, m – elektronyň massasy.

Tolkun deňlemesiniň matematiki manysyny anyklamazdan onuň kabul ederlikli çözügütleriniň elektronyň energiýasynyň diňe ýeterlik derejede kesgitli diskret

bahalarynda mümkindigini belläp geçmeli. Tolkun deňlemesiniň çözümleri bolan dürli $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ funksiýalarynyň her birine özleriniň $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ energiýalary laýyk gelýär.

Şredingeriň deňlemesiniň çözüdi bolan tolkun funksiýasy *orbital* diýlip atlandyrylýar.

Elektronyň atomdaky elektron buludynyň kesgitli ölçegleri, formasy we giňişlikdäki oriýentasiýasy (ugrukdyrylyşy) bilen häsiýetlendirilýän ýagdaýy *atom elektron orbitaly* diýen ada eýe boldy. Ol juda çylşyrymly bolup, ony 4 sany *kwant sanlar* diýlip atlandyrylýan bitin sanlaryň toplumy bilen teswirläp bolýar.

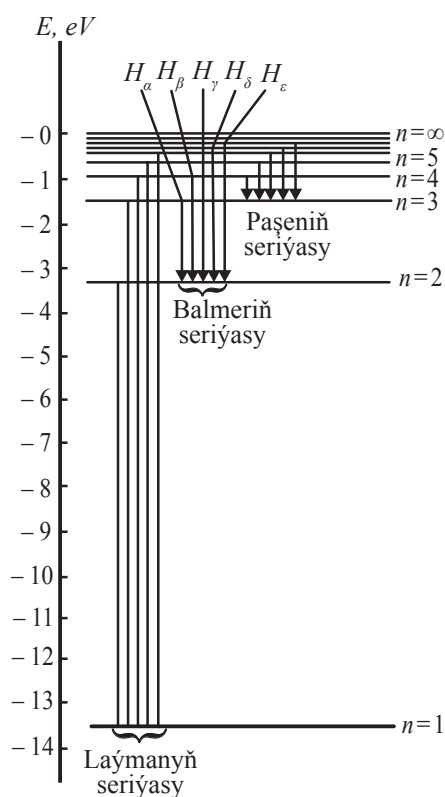
1. Baş kwant sany – n . Energetiki derejeler. Elektron kwantlama şertlerine laýyklykda atomda diňe onuň ýadro bilen baglanyşygynyň energiýasynyň kesgitli bahalaryna degişli kesgitli kwant ýagdaýlarda bolup bilýär. Meselem, wodorod atomy üçin tolkun deňlemesini çözmegiň netijesinde alnan tolkun funksiýalary diňe

$$E = \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot e^4}{n^2 \cdot h^2} \quad \text{ýa-da} \quad E = -13,6 \cdot \frac{1}{n^2} \cdot V \cdot c,$$

aňlatma arkaly berlen energiýalara laýyk gelýär, bu ýerde m – elektronyň massasy, e – onuň zarýady, h – Plank hemişeligi, n – baş kwant sany, $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$, ýagny ol islendik položitel bütün san ululygyna eýe bolup bilýär.

Elektronyň bir energetiki derejeden beýleki energetiki derejä geçmegi onuň energiýasynyň böküş görnüşde üýtgemegi bilen baglanyşyklydyr. Kwant ýagdaýlaryň energiýasy we elektronlaryň kwant geçişleri energetiki derejeleriň shemasynyň kömegi bilen grafiki şekillendirip bolýar (1.7-nji surat). Çyzgydaky gorizonttal (keseligine duran) liniýalar (çyzgyklar) atomdaky elektronyň energiýasynyň bahalaryna proporsional bolan beýikliklerde geçirildi, wertikal (dik) liniýalar bolsa, mümkin bolan kwant geçişleri görkezýärler.

Elektron $n=1$ bolanda iň pes energiýa eýe bolýar; n ulaldygyça elektronyň energiýasy ýokarlanýar. Atomyň iň pes E_1 energiýaly kwant ýagdaýyna onuň *esasy kwant ýagdaýy* diýilýär. Galan energiýa derejesi has ýokary bolan E_2, E_3, E_4, \dots ýagdaýlara, *oýandyrylan kwant ýag-*



1.7-nji surat. Wodorod atomynyň elektronynyň energetiki derejeleriniň we kwant geçişleriniň çyzgysy

daýy diýilýär. Elektronyň ýadro bilen iň berk baglanyşygy onuň esasy ýagdaýynda bolýar. Haçanda atom oýandyrylan ýagdaýda bolanda, elektronyň ýadro bilen baglanyşygy elektronyň E_∞ ýagdaýyndaky atomdan daşlaşmagyna çenli gowşaýar.

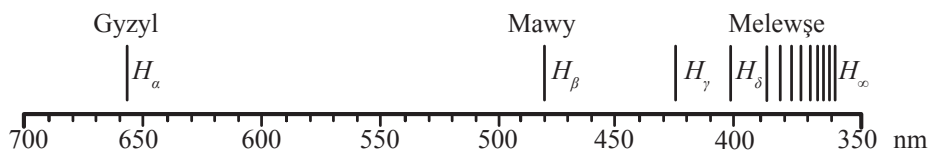
Elektronyň baş kwant sanynyň kesgitli bahasy bilen häsiýetlendirilýän kwant ýagdaýyna elektronyň atomdaky *energetiki derejesi* diýlip atlandyrmak kabul edildi.

Atom esasy ýagdaýynda çäklendirilmedik wagtyň dowamynda, oýandyrylan ýagdaýda bolsa, – sekundyň ujypsyz böleginde ($10^{-8} \div 10^{-10}$ s) bolup bilýärler.

Atomyň oýandyrylmagy gyzdyrylmada, elektrorazrýadda, ýagtylyk siňdirilende we ş.m. bolup geçýär. Şunlukda, islendik ýagdaýda atom diňe kesgitli porsiyalary – elektronlaryň energetik derejeleriniň tapawudyna laýyk gelýän energiýanyň kwantlaryny siňdirýär. Meselem, atomda elektron $1,89$ eV energiýa siňdirende onuň E_2 derejeden E_3 derejä geçmegi amala aşyrylýar. Elektronyň öňki (E_2) derejä dolanmagy energiýanyň edil şonuň ýaly porsiyasynyň bölünip çykmagy bilen bolup geçýär.

Baş kwant sany elektron buludynyň ölçeglerini hem kesgitleýär, ýagny kwant geçişleri elektron buludynyň ortaça ölçeginiň böküş görnüşli üýtgemegine laýyk gelýär: elektronyň ýadro bilen baglanyşygynyň energiýasynyň azalmagy elektron buludynyň göwrüminiň ulalmagyna, baglanyşyk energiýasynyň ulalmagy bolsa, buludyň gysylmagyna getirýär. Elektron buludynyň ölçegini ulaltmak üçin onuň bölegini ýadrodan uzak aralyga daşlaşdyrmaly. Muňa bolsa, elektronyň ýadro bolan elektrostatiki çekişme güýçleri garşylyklaýyn päsgel berýärler. Olary ýeňip geçmek üçin bolsa, energiýa sarp edilmegi talap edilýär. Şonuň üçin hem, uly ölçegli elektron bulutlaryna elektronyň atomdaky ýokary energiýasy, diýmek, baş kwant sanynyň uly bahasy degişli bolýar. Baş kwant sanlarynyň bahalary bir bolan elektronlar atomda, takmynan, birmeňzeş göwrümlü elektron bulutlaryny emele getirýär; şonuň üçin atomda baş kwant sanynyň kesgitli bahalaryna gabat gelýän *elektron gatlaklaryň* ýa-da *elektron gabyklaryň* bardygy aýdylýar.

Atom spektrleri. Atomlaryň energiýasynyň kwantlanmagyny olaryň siňdirmе we çykaryp goýberme spektrlerinde eksperimental görmek bolýar. Atom spektrleriniň *liniýalaýyn* tebigaty bolýar (1.8-nji surat). Spektrdäki liniýanyň ýüze çykmagy atomlar oýandyrylanda (gaz gyzdyrylanda, elektrorazrýadda we beýl.) elektronlaryň energiýanyň degişli porsiyasyny kabul edip, has ýokary energe-



1.8-nji surat. Atomar wodorodyň göze görünýän spektri (Balmeriň seriýasy)

tiki derejeleri bolan ýagdaýa geçmekleri bilen şertlendirilýär. Şeýle oýandyrylan ýagdaýlarda atomlar diňe sekundyň juda ujypsyz böleginde durup bilýärler. Elektronlaryň has pes energetiki derejeli ýagdaýa geçmegi $\varepsilon = h \cdot \nu$ gatnaşyga laýyklykda energiýanyň bölünip çykmagy bilen bilelikde geçýär. Munuň özi spektrde yrgyldylaryň kesgitli ýygylgyna (tolkun uzynlygyna) laýyk gelýän aýratyn liniýalaryň ýüze çykmagyna jogap berýär.

Gaz görnüşli atomar wodorod dürli oýandyryş derejeli atomlaryň köpüsini özünde saklaýandygy sebäpli, spektr köpsanly liniýalardan ybarat bolup durýar. Oýandyrylan elektronlaryň dürli derejelerden birinji derejä bolan kwant geçişleri (1.7-nji surata seret) ultramelewşe oblastda ýerleşýän liniýalaryň toparyna (*Laýmanyň seriýasyna*) laýyk gelýär; oýandyrylan elektronlaryň ikinji derejä geçişi, esasan, spektriň göze görünýän oblastyna (*Balmeriň seriýasyna*) laýyk gelýär; geçişleriň beýleki seriýalary spektriň uzyn tolkunly oblasti bilen aňladylýar. Wodorodyň göze görünýän spektri (1.8-nji surat) oýandyrylan elektronlaryň baş kwant sany $n=2$ bolan ýagdaýa geçende ýüze çykýar (*Balmeriň seriýasy*).

2. Orbital kwant sany. Elektron bulutlaryň formalary. Kwant mehaniki hasaplamlaryň görkezişine görä, atomdaky elektronyň diňe bir energiýasy (we onuň bilen baglanyşykly elektron buludynyň ölçegleri) däl, eýsem, elektron bulutlarynyň formasy hem kesgitli bahalara eýe bolup biler. Elektron buludynyň, diýmek, orbitalyň formasyny häsiýetlendirmek üçin *orbital* ýa-da *azimutal kwant sany* l girizilýär. Orbital kwant sany 0, 1, 2, 3, ..., $(n-1)$ bahalara eýe bolýar we elektronyň hereketiniň mukdarynyň orbital momentiniň

$$M = \frac{h}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{l(l+1)},$$

bahasy laýyk gelýär.

Baş kwant sanynyň n her bir bahasy üçin l orbital sany 0 we $(n-1)$ sanlaryň arasyndaky bahany kabul edýär:

Baş kwant sany, n	Orbital kwant sany, l	Orbitalyň (elektron buludynyň) belgilenilişi
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

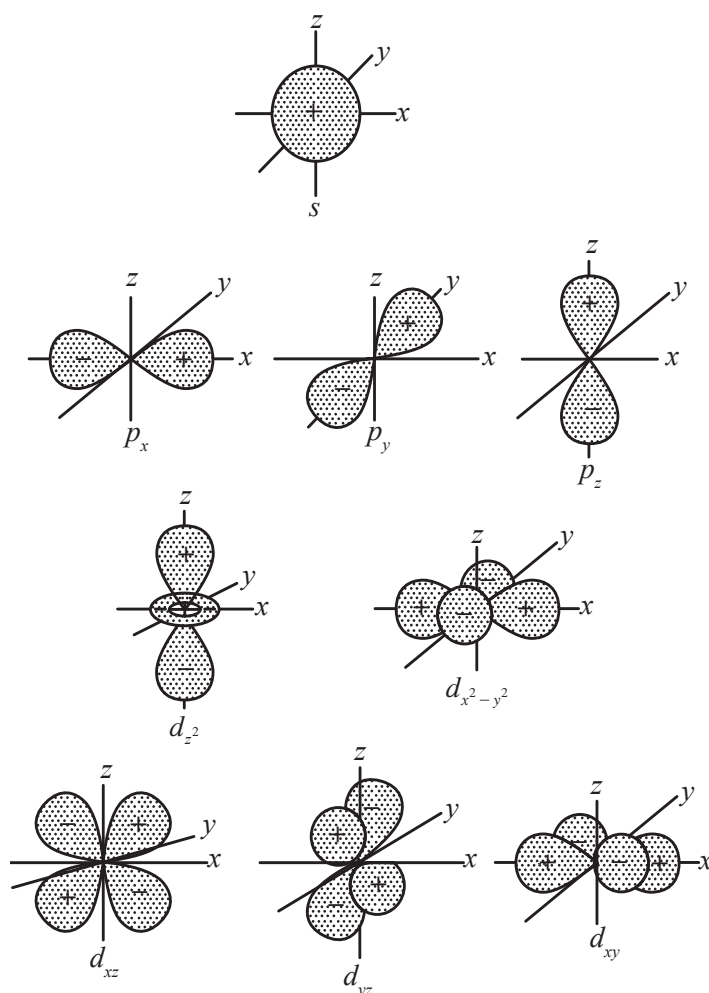
Wodorod atomynda elektronyň energiýasy doly derejede baş kwant sanynyň n bahasy bilen kesgitlenilýär. Ýöne köp elektronly atomlarda elektronyň energiýasy orbital kwant sanynyň l bahasy hem bagly bolup durýar. Şonuň üçin hem, elektronyň orbital kwant sanynyň l dürli bahalary bilen häsiýetlendirilýän ýagdaýy

onuň atomdaky *içki energetiki derejeleri* diýip atlandyrmak kabul edildi. Bu kiçi derejeler aşakdaky harp belgileri bilen belgilenilýär:

Orbital kwant sany, l	0	1	2	3	4	5
Energetiki içki derejäniň belgilenilişi.....	s	p	d	f	g	h

Şeýlelikde, birinji energetiki derejäniň ($n=1$) elektrony üçin orbitalyň diňe bir formasy bolmagy mümkin, ikinji energetiki dereje ($n=2$) üçin orbitalyň iki formasy, üçünji dereje ($n=3$) üçin üç we ş.m. bolup biler.

Kwant-mehaniki hasaplamalara laýyklykda, s -orbitallaryň togalak şar formasy, p -orbitallaryň gantel formasy, d - we f -orbitallaryň bolsa, has çylşyrymly formalary bar. s -, p - we d -orbitallaryň çäkli üstleriniň formalary 1.9-njy suratda görkezildi.



1.9-njy surat. s -, p - we d - orbitalaryň formalary. Tolkun funksiýasynyň alamatlary hem görkezildi.

Elektronyň ýagdaýy belgilenende, baş kwant sany orbital kwant sanynyň simwolynyň öňünden ýazylýar. Meselem, $4s - n = 4$ we $l = 0$ (şar görnüşli buludy) bolan elektrony aňladýar; $2p$ bolsa, $n = 2$ we $l = 1$ (gantel görnüşli buludy) bolan elektrony aňladýar we ş.m.

Her bir içki energetiki derejäniň (orbitalyň) hem edil energetiki derejäniňki (elektron gatlagynyňky) ýaly, kesgitli çäklendirilen elektron sygymy bolýar. Orbitaldaky elektronlaryň sany orbitalyň simwolynyň ýokarky indeksi görnüşinde aňladylýar. Meselem, $2s^2$, ýagny 2-nji derejede s -orbitalda 2 sany elektron bar. Her orbitaldaky bolmaly elektronlaryň sany x

$$x = 2 \cdot (2 \cdot l + 1)$$

formula arkaly kesgitlenilýär, bu ýerde l – orbital kwant sany. Onda:

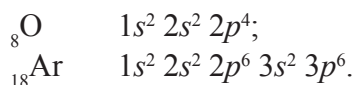
$$\begin{aligned} l = 0 & \text{ bolsa, } x = 2 \cdot (2 \cdot 0 + 1) = 2; \\ l = 1 & \text{ bolsa, } x = 2 \cdot (2 \cdot 1 + 1) = 6; \\ l = 2 & \text{ bolsa, } x = 2 \cdot (2 \cdot 2 + 1) = 10; \\ l = 3 & \text{ bolsa, } x = 2 \cdot (2 \cdot 3 + 1) = 14. \end{aligned}$$

Diýmek, orbitallardaky (kiçi derejelerdäki) bolmaly elektronlaryň sany

s -orbitalda 2 sany elektron;
 p -orbitalda 6 sany elektron;
 d -orbitalda 10 sany elektron;
 f -orbitalda 14 sany elektron bolar.

Onda s^2 , p^6 , d^{10} we f^4 görnüşde elementleriň elektron konfigurasiýalaryny ýazyp bolýar. Meselem, alýumininiň elektron konfigurasiýasy: $_{13}\text{Al } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

Alýumininiň tertip belgisi 13, diýmek, onda onuň 13 položitel zarýadly ýadrosynyň daşynda 13 sany elektron aýlanýar. Olar hem öz gezeginde 1-nji, 2-nji we 3-nji derejelerde we s -, p -orbitallarda ýerleşýärler. Kislorodyň we argonyň elektron konfigurasiýalary, deňşililikde, aşakdaky görnüşde bolar:



3. Magnit kwant sany. Orbitallaryň giňişlikdäki oriýentasiýasy. Atom spektrleriniň magnit we elektrik meýdanynda bölünmegi bilen elektron orbitallarynyň s -orbitaldan özgeleri özlerini magnit ýaly alyp barýarlar, ýagny olar orbitalnyň meýdanynda bellibir tarapa ugrukdyrylan ýagdaýda bolýarlar. Muňa *atomyň magnit meýdanynda kwantlanýşy* diýilýär.

Orbitallaryň (elektron bulutlarynyň) giňişlikde ýerleşişini häsiýetlendirmek üçin *magnit kwant sany* diýlip atlandyrylýan m_l kwant sany ulanylýar: Magnit

kwant sany $+l$ -den $-l$ -e çenli çäklerde islendik hem položitel, hem otrisatel bitin sanlara $(0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm \dots, \pm l)$ eýe bolup bilýär. Ol hereket mukdarynyň orbital momentiniň saýlanyp alnan ugra (meselem, z okuna) bolan proyeksiýasynyň

$$M_z = \frac{h}{2 \cdot \pi} \cdot m_l,$$

ululygyny kesgitleýär.

Magnit kwant sanynyň bahalarynyň sany orbital kwant sanyna bagly bolup durýar we $(2 \cdot l + 1)$ deňdir:

s -ýagdaýa bir orbital, p -ýagdaýa – üç orbital, d -ýagdaýa – bäş orbital, f -ýagdaýa – ýedi orbital we ş.m. degişlidir. Energiýalary birmeňzeş orbitallara *emele gelip çykyş* orbitallary diýilýär. Şeýlelikde, p -ýagdaý üç esse emele gelip çykypdyr, d -ýagdaý – bäş esse, f -ýagdaý bolsa – ýedi esse emele gelip çykypdyr. Berlen energetiki derejäniň orbitallarynyň umumy sany n^2 -a deňdir.

Giňişlikde oriýentasiýasynyň (ugrukdyrylyşynyň) tebigaty boýunça p -orbitalary x , y we z özara perpendikulýar koordinatalar oklarynyň ugruna ýerleşýändigleri sebäpli, p_x , p_y we p_z arkaly belgilenýär (1.9-njy surat). Öz ganatlary bilen koordinatalar oklarynyň ugruna oriýentirlenýän d -orbitallary $d_{x^2-y^2}$ we d_{z^2} arkaly, öz ganatlary bilen koordinatalar oklarynyň arasyna oriýentirlenýän d -orbitallary bolsa, $-d_{xy}$, d_{yz} we d_{xz} belgiler bilen aňladylýar (1.9-njy surat).

Atomlaryň magnit meýdanyndaky spektrleri elektron bulutlarynyň biri-birlrine görä oriýentirlenmeginiň tapawudynyň bolmagyny düşündirmäge mümkinçilik berýär. Atomlara daşky magnit meýdany täsir edende, olaryň spektrleriniň liniýalarynyň bölünmegi, täze golaý ýerleşýän liniýalaryň ýüze çykmagy bolup geçýär. Munuň şeýle bolmagy elektron bulutlarynyň her biriniň magnit meýdanyndaky «rugsat edilen» öwrülme burçlaryna laýyklykda biri-birlrine görä ýerleşiş tebigatynyň üýtgemegi bilen şertlendirilýär.

Kwant sanlary	Olaryň bahalary			
n	1	2	3	4
l	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3
m	0	1, 0, -1	2, 1, 0, -1, -2	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3
Energetiki içki derejeler (orbitallar)	s	p	d	f

Elektronyň atomdaky n , l , we m kwant sanlarynyň kesgitli bahalary, elektron buludynyň kesgitli ölçegleri, formasy we giňişlikdäki oriýentasiýasy (ugrukdyrylyp ýerleşiş) bilen häsiýetlendirilýän ýagdaýy *atom elektron orbitaly* diýen ada eýe boldy.

Spin kwant sany. Atom spektrleriniň inçe gurluşynyň öwrenilmegi elektron bulutlarynyň, olaryň formasynyň we biri-birlerine görä ýerleşişiniň tebigatynyň dürli bolmagyndan başga-da, elektronlaryň öz *spinleri* boýunça tapawutlanýandyklaryny, olaryň hem içki hereketiniň bardygyny, ýagny elektron diňe ýadronyň daşyndan aýlanman, eýsem, öz okunyň daşyndan hem aýlanýandygyny görkezdi. Ýönekeýleşdirilende, spini elektronnyň öz okunyň daşyndan özüniň aýlanmagy hökmünde göz önüne getirip bolar. Elektronnyň spinini häsiýetlendirmek üçin *spin kwant sany* diýlip atlandyrylýan dördünji m_s kwant sany girizilýär. Ol diňe $+1/2$ we $-1/2$ bahalara eýe bolýar, ýagny $m_s = +1/2$ bolanda elektron öz okunyň daşyndan sagat diliniň hereketiniň ugruna, $m_s = -1/2$ bolanda bolsa, tersine, aýlanar.

* * *

Aýdylanlaryň käbir jemini jemläliň. Elektronnyň atomdaky ýagdaýy dört sany n , l , m_l we m_s kwant sanlary arkaly teswirlenilip bilner. Olar elektronnyň spinini, energiýasyny, ýadronyň golaýynda onuň ähtimal bolup biljek giňişliginiň göwrümini we formasyny häsiýetlendirýär. Bir kwant ýagdaýdan beýleki ýagdaýa geçende, şonuň bilen baglanyşyklykda kwant sanlaryň bahalary üýtgeýär, elektron buludynyň üýtgedilip gurulmagy bolup geçýär. Şunlukda, atom kwant energiýasyny siňdirýär ýa-da çykaryp goýberýär.

Pauli prinsipi. Atomlaryň elektron gurluşlary we elementleriň periodiki sistemasy. Elektronnyň köp elektronly atomdaky ýagdaýyny kesgitlemek üçin 1925-nji ýylda W. Pauli tarapyndan teswirlenen düzgüniň (*Pauli prinsipiniň*) örän wajyp ähmiýeti bar. Bu prinsipe laýyklykda *atomda ähli dört sany kwant sany birmeňzeş bolan iki elektron bolup bilmeyär*. Aýdylandan kesgitli n , l we m_l kwant sanlaryň bahalary bilen häsiýetlendirilýän her bir atom orbitaly spinleriniň garşylykly alamaty bolan iki elektrondan artyk elektronlar tarapyndan eýelenilip bilinmeýändigini gelip çykýar. Başgaça aýdylanda, n , l , m_l we m_s kwant sanlarynyň berlen bahalary bilen diňe bir elektron häsiýetlendirilip bilner. Atomdaky islendik başga bir elektron üçin, iň bolmanda, kwant sanlarynyň biriniň bahasy başga bolmaly.

Pauli prinsipinden bir orbitalda diňe iki sany – spinleri $m_s = +1/2$ we $m_s = -1/2$ bolan elektronlaryň ýerleşip biljekdikleri gönüden-göni gelip çykýar. Bu spinleri elektronlary öz hyýaly oklarynyň daşynda saga we çepa aýlanýarlar diýip göz önüne getirýäris.

Pauli prinsipinden peýdalanyň, atomdaky dürli energetiki derejelerde (gatlaklarda) we içki derejelerde (orbitallarda) elektronlaryň iň köp maksimal sanyny kesgitleliň.

$l=0$ bolanda, ýagny s -orbitalda, magnit kwant sany hem nola deň. Diýmek, s -orbitalda bary-ýogy bir orbital bar, ony şertleýin öýjük («kwant öýjügi»): $\uparrow\downarrow$ görnüşinde belgilemek kabul edildi. Ýokarda aýdylyp geçilişi ýaly, her bir atom orbitalynda spinleriniň garşylykly ugurlary bolan sany ikiden köp bolmadyk elektronlar ýerleşýärler. Muny simwoliki görnüşde aşakdaky ýaly görkezmek bolar: $\uparrow\downarrow$. Bu ýerde \square – orbital, peýkamjagaz – elektron, $\uparrow\downarrow$ peýkamjagazlar – onuň spininiň oriýentasiýasy (ugry).

Şeýlelikde, s -ýagdaýda (bir orbital) diňe iki elektron bolup biler. $l=1$ bolanda (p -ýagdaýda) magnit kwant sanynyň üç dürli bahasy ($-1, 0, +1$) bolup biler. Diýmek, içki p -derejede üç sany orbital bar, olaryň hersinde bolsa, ikiden köp elektron ýerleşip bilmeýär, ýagny jemi p -içki derejede alty sany elektron ýerleşip biler. d -ýagdaýda baş sany orbital bolansoň, onda jemi on elektron bolar. Elektronlaryň f -ýagdaýdaky (onda ýedi sany orbital bar) maksimal sany – on dört elektrona deňdir we muny ş.m. dowam etdirip bolar.

Berlen energetiki derejäniň orbitallarynyň sany n^2 -a deň bolýandygy sebäpli, energetiki derejäniň sygymy $2 \cdot n^2$ elektron bolup durýar.

Atomlaryň elektron gurluşy. Bellenilip geçilişi ýaly, oýandyrylmadyk atomyň elektron gabygynyň konfigurasiýasy onuň ýadrosynyň zarýady bilen kesgitlenilýär. Baş kwant sany n birmeňzeş bolan elektronlar bulutlarynyň ölçegi biri-birleriniňkä golaý *kwant gatlagyny* (derejesini) emele getirýär.

Elektronyň atomdaky baş kwant sanynyň n dürli bahalaryna laýyk gelýän energetiki derejeleri (ýagny elektron gatlaklar ýa-da gabyklar) üçin spektroskopiki nomenklaturada aşakdaky harp belgileri kabul edildi:

Bellenilip geçilişi ýaly, baş kwant sany $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \dots$ bahalara eýe bolýar. $n=1$ -e deň bolanda, elektron birinji energetiki derejede – gatlakda, $n=2$ bolsa, ikinji derejede – gatlakda we ş.m. ýerleşýär diýlip düşünilýär.

Ýokardan görnüşi ýaly, atomyň gurluşyna seredilende energetiki dereje elektron gatlagy ýa-da bardasy diýen düşüňjä gabat gelýär.

Ýadrodan daşlaşdygyça, gatlaklaryň sygymy ulalýar. Energetiki derejeleriň elektrondan dolmagyny we olardaky maksimal elektron N sanyny $N=2 \cdot n^2$ formula arkaly hasaplasa bolýar, bu ýerde n – baş kwant sany. Diýmek, $2 \cdot n^2$ baha laýyklykda $2(n=1, K \text{ gatlak})$, $8(n=2, L \text{ gatlak})$, $18(n=3, M \text{ gatlak})$, $32(n=4, N \text{ gatlak}) \dots$ elektrondan ybarat bolup durýar. Diýmek, elektron gatlaklarda – energetiki derejelerde $2, 8, 18$ we 32 sany elektron bolup biler.

Kwant gatlaklary öz gezeginde orbital kwant sany l birmeňzeş bolan elektronlary öz içine alýan *içki gatlaklardan*, içki gatlaklar bolsa, *orbitallardan* düzülýär: her bir orbitalda maksimum (iň köpi) spinleri gapma-garşylykly iki sany elektron ýerleşip bilerler.

Elektronlaryň iň pes energiýa eýe bolýan, ýagny olaryň ýadro ýakyn gatlaklar-da ýerleşýän ýagdaýy has durnukly ýagdaý bolup durýar. Köp elektronly atomlaryň energiýasynyň artmagynyň tertibinde energetiki ýagdaýlaryň yzygiderliligini aşakdaky hatar görnüşinde getirip bolar (1.10-njy surat):

$$1s^2 < 2s^2 < 2p^6 < 3s^2 < 3p^6 < 4s^2 \approx 3d^{10} < 4p^6 < 5s^2 \approx 4d^{10} < 5p^6 < 6s^2 \approx 5d^{10} \approx 4f^{14} < 6p^6 \text{ we ş.m.}$$

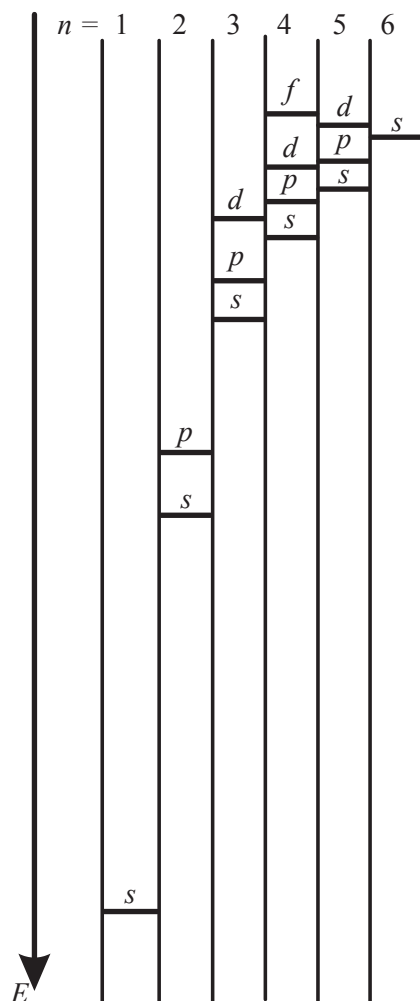
Kwant öýjükleriniň üsti bilen elementleriň elektron gatlaklarynyň gurluşy görkezilýär. Berlen kiçi gatlagyň orbitallarynyň elektronlar bilen doldurylyş tertibi *Hundyň düzgünine* tabyn bolýar: *berlen kiçi gatlagyň elektronlarynyň umumy spin sany maksimal (iň köp) bolmaly.*

Başgaça aýdylanda, berlen kiçi gatlagyň orbitallaryna ilki bir elektrondan ýerleşdirilýär, soňra bolsa, ikinji elektron bilen doldurylýar. Şol bir orbitaldaky gapma-garşylykly spinli elektronlar iki elektronly bulut emele getirýärler (jübütleşýärler) we spinleriniň jemi nola deň bolýar.

Elementleriň atomlarynyň esasy ýagdaýdaky elektron konfigurasiýasy 1.7-nji tablisada getirildi.

Bu düzgün boýunça energetiki derejeleriň (gatlaklaryň) we kiçi gatlaklaryň elektronlardan doldurylmagynyň aşakdaky yzygiderliligi bolmaly. Hundyň düzgünini göz önünde tutup I–III döwrüň (periodyň) elementleriniň käbiriniň elektron formulasyny ýazyp, olaryň elektron bardalarynyň gurluşyny görüp geçeliň:

Birinji period iki elementden ybarat bolup durýar. Wodorodyň oýandyrylmadyk atomynda elektron birinji energetiki derejede ýerleşýär, ýagny oýandyrylmadyk wodorod atomynyň elektron formulasy (konfigurasiýasy) $1s^1$. *s*-elektron bulutlarynyň formasy togalak şar görnüşinde bolansoň, wodorod atomynyň modelini aşakdaky çyzgy boýunça şekillendirilse bolar (çyzgydaky giňişligiň dekart koordinata



1.10-njy surat. Köp elektronly atomyň energetiki derejeleriniň mysaly gurluşy

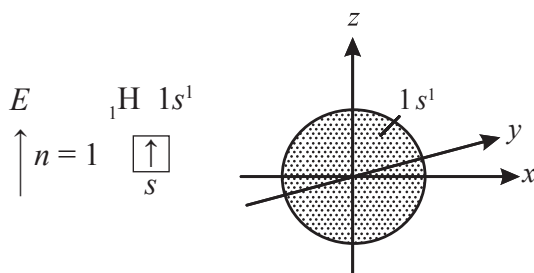
Elementleriň atomlarynyň elektron konfigurasiýasy

Period	Z	Element	Elektron konfigurasiýasy	Period	Z	Element	Elektron konfigurasiýasy
1	1	H	$1s^1$	4	32	Ge	$3d^{10} 4s^2 4p^2$
	2	He	$1s^2$		33	As	$3d^{10} 4s^2 4p^3$
2	3	Li	$[He] 2s^1$		34	Se	$3d^{10} 4s^2 4p^4$
	4	Be	$2s^2$		35	Br	$3d^{10} 4s^2 4p^5$
	5	B	$2s^2 2p^1$		36	Kr	$3d^{10} 4s^2 4p^6$
	6	C	$2s^2 2p^2$	5	37	Rb	$[Kr] 5s^1$
	7	N	$2s^2 2p^3$		38	Sr	$5s^2$
	8	O	$2s^2 2p^4$		39	Y	$4d^1 5s^2$
	9	F	$2s^2 2p^5$		40	Zr	$4d^2 5s^2$
	10	Ne	$2s^2 2p^6$		41	Nb	$4d^4 5s^1$
3	11	Na	$[Ne] 3s^1$		42	Mo	$4d^5 5s^1$
	12	Mg	$3s^2$		43	Tc	$4d^5 5s^2$
	13	Al	$3s^2 3p^1$		44	Ru	$4d^7 5s^1$
	14	Si	$3s^2 3p^2$		45	Rh	$4d^8 5s^1$
	15	P	$3s^2 3p^3$		46	Pd	$4d^{10} 5s^0$
	16	S	$3s^2 3p^4$		47	Ag	$4d^{10} 5s^1$
	17	Cl	$3s^2 3p^5$		48	Cd	$4d^{10} 5s^2$
	18	Ar	$3s^2 3p^6$		49	In	$4d^{10} 5s^2 5p^1$
4	19	K	$[Ar] 4s^1$		50	Sn	$4d^{10} 5s^2 5p^2$
	20	Ca	$4s^2$		51	Sb	$4d^{10} 5s^2 5p^3$
	21	Sc	$3d^1 4s^2$		52	Te	$4d^{10} 5s^2 5p^4$
	22	Ti	$3d^2 4s^2$		53	I	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
	23	V	$3d^3 4s^2$		54	Xe	$4d^{10} 5s^2 5p^6$
	24	Cr	$3d^5 4s^1$	6	55	Cs	$[Xe] 6s^1$
	25	Mn	$3d^5 4s^2$		56	Ba	$6s^2$
	26	Fe	$3d^6 4s^2$		57	La	$5d^1 6s^2$
	27	Co	$3d^7 4s^2$		58	Ce	$4f^2 6s^2$
	28	Ni	$3d^8 4s^2$		59	Pr	$4f^3 6s^2$
	29	Cu	$3d^{10} 4s^1$		60	Nd	$4f^4 6s^2$
	30	Zn	$3d^{10} 4s^2$		61	Pm	$4f^5 6s^2$
	31	Ga	$3d^{10} 4s^2 4p^1$		62	Sm	$4f^6 6s^2$

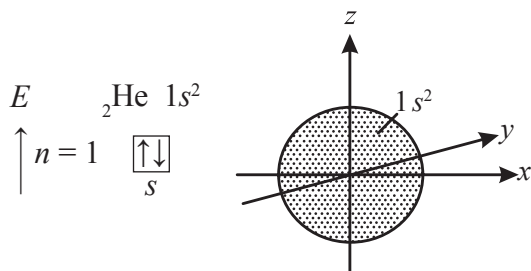
1.7-nji tablisanyň dowamy

Period	Z	Element	Elektron konfigurasiýasy	Period	Z	Element	Elektron konfigurasiýasy
6	63	Eu	$4f^7 6s^2$	6	86	Rn	$5d^{10} 6s^2 6p^6$
	64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	7	87	Fr	$[Rn] 7s^1$
	65	Tb	$4f^9 6s^2$		88	Ra	$7s^2$
	66	Dy	$4f^{10} 6s^2$		89	Ac	$6d^1 7s^2$
	67	Ho	$4f^{11} 6s^2$		90	Th	$6d^2 7s^2$
	68	Er	$4f^{12} 6s^2$		91	Pa	$[Rn] 5f^2 6d^1 7s^2$
	69	Tm	$4f^{13} 6s^2$		92	U	$5f^3 6d^1 7s^2$
	70	Yb	$4f^{14} 6s^2$		93	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$
	71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$		94	Pu	$5f^6 7s^2$
	72	Hf	$5d^2 6s^2$		95	Am	$5f^7 7s^2$
	73	Ta	$[Xe] 5d^3 6s^2$		96	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$
	74	W	$5d^4 6s^2$		97	Bk	$5f^8 6d^1 7s^2$
	75	Re	$5d^5 6s^2$		98	Cf	$5f^{10} 7s^2$
	76	Os	$5d^6 6s^2$		99	Es	$5f^{11} 7s^2$
	77	Ir	$5d^7 6s^2$		100	Fm	$5f^{12} 7s^2$
	78	Pt	$5d^9 6s^1$		101	Md	$5f^{13} 7s^2$
	79	Au	$5d^{10} 6s^1$		102	(No)	$5f^{14} 7s^2$
	80	Hg	$5d^{10} 6s^2$		103	(Lr)	$6d^1 7s^2$
	81	Tl	$5d^{10} 6s^2 6p^1$		104	Rf	$6d^2 7s^2$
	82	Pb	$5d^{10} 6s^2 6p^2$		105	Db	$6d^3 7s^2$
	83	Bi	$5d^{10} 6s^2 6p^3$		106	Sg	$6d^4 7s^2$
	84	Po	$5d^{10} 6s^2 6p^4$		107	Bh	$6d^5 7s^2$
	85	At	$5d^{10} 6s^2 6p^5$		108	Hs	$6d^6 7s^2$

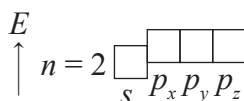
x , y we z oklary p -elektron bulutlarynyň giňişlikde ugrukdyrylyşyny görkezmek üçin amatly bolýar):



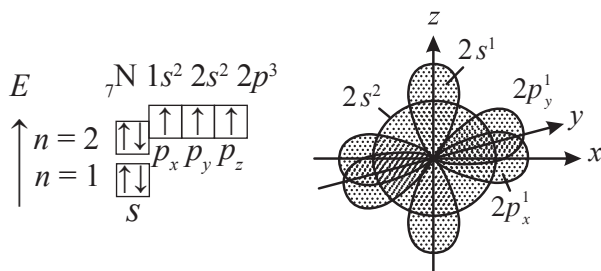
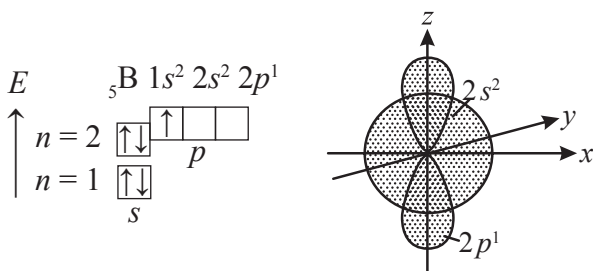
Pauli prinsipine laýyklykda, bir orbitalda gapma-garşylykly spinli iki elektron ýerleşip bilýär. Diýmek, wodoroddan soňky elementiň – geliniň elektron konfigurasiýasy $1s^2$; iki sany s -elektron iki elektronly bulut emele getirýär: ${}_2\text{He } 1s^2$



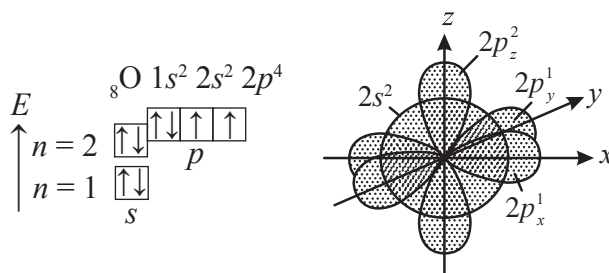
Ikinji we üçünji periodlar 8 elementden durýarlar. Ikinji periodyň elementlerinde L gatlak ($n=2$) – ilki bilen $2s$ -orbital, soňra yzygider üç sany $2p$ -orbitallar doldurylýar:



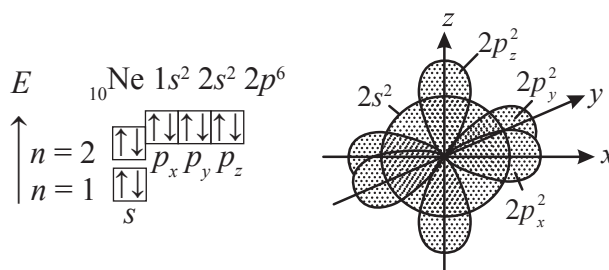
Aşakda 2-nji periodyň elementleriniň atomlarynyň käbirleriniň elektron formulalary, şeýle hem modelleri getirildi:



Kisloroddan başlap, $2p$ – orbital ikinji elektronlar bilen doldurylýar:

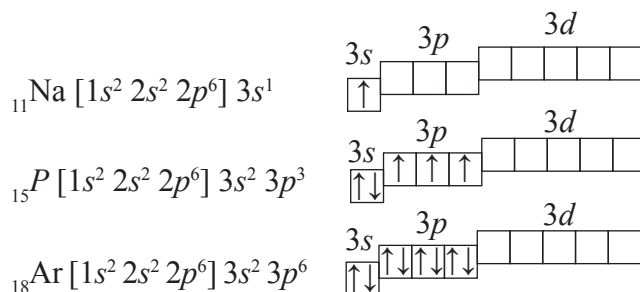


Neonyň daşky sekiz elektrony dört sany iki elektronly bulutlardan ybarat bolan ýokary simmetriki gurluşy emele getirýär:

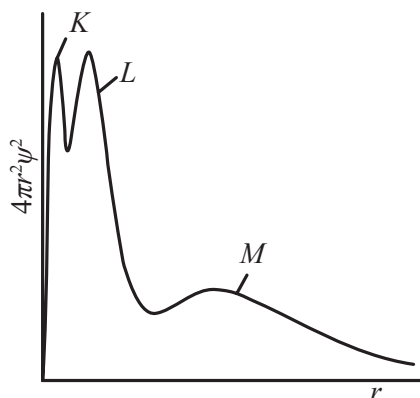


Neon atomynda ikinji kwant gatlagynda maksimal bolup biläýjek sany gaza-nylýar. Şeýlelikde, 2-nji perioddaky elementleriň sany atomyň ikinji gatlagyndaky maksimal bolup biläýjek elektronlaryň sanyna laýyk gelýär.

3-nji periodyň elementlerinde $3s$ -, $3p$ - we $3d$ -orbitallardan ybarat bolan $M(n=3)$ gatlak elektronlar bilen doldurylýar. 2-nji perioddaky ýaly, ilkinji iki (Na we Mg) elementiň s -orbitallary, soňky altý (Al – Ar) elementiň bolsa, p -orbitallary doldurylýar, meselem:



Na, P we Ar atomlarynda aşaky iki sany birinji (K we L) gatlakda neon atomynyň gurluşy gaýtalanýar, şonuň üçin hem ýokarda getirilen çyzgylarda diňe daşky M gatlagyň doldurylyş tertibi görkezildi.



1.11-nji surat.

Argon atomyndaky elektron
dykzylygynyň paýlanylyşy

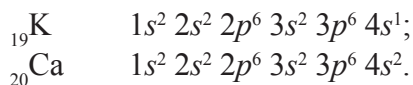
3-nji periodyň iň soňky elementde – argonda (neondaky ýaly) s - we p -orbitallaryň doldurylmagy tamamlanýar, daşky gatlak dört sany iki elektronly (biri togalak şar formasynnda, beýleki üçüsi – gantel formasynnda) bulutlaryň jeminden ybarat bolup durýar. Elektron dykzylygynyň paýlanylyşynyň maksimumy boýunça (1.11-nji surat) K , L we M -gatlaklary tapawutlandyrylýar.

Atomlarynda s -, p -, d - we f -orbitallary doldurylýan elementlere, degişlilikde, s -, p -, d - we f -elementler diýilýär.

Uly periodlaryň elementleri. 4-nji we

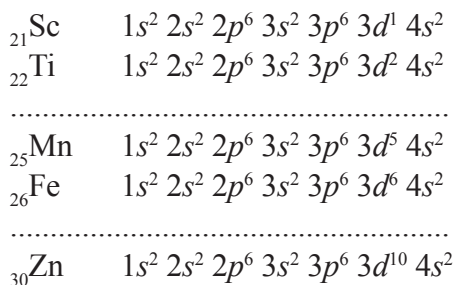
5-nji periodlaryň hersinde 18 elektron bolýar.

4-nji periodyň elementleriniň atomlarynda $N(n=4)$ gatlagyň $4s$ -orbitaly doldurylyp başlanýar. Erkin $3d$ -orbitallar bar bolsa-da, elektronyň $4s$ -ýagdaýda ýüze çykmagy ýadronyň dykzy we simmetriki $3s^2 3p^6$ elektron gatlak tarapyndan *ekranirlenilmegi* (öňüniň tutulmagy) bilen şertlendirilýär. Bu gatlakdan daşlaşdyrylmagy bilen baglanyşyklylykda kaliý atomynyň 19-njy elektrony we kalsiý atomynyň 20-nji elektrony üçin energetiki taýdan $4s$ -ýagdaý amatly bolýar duruberýär:



Ýadronyň zarýadynyň soňraky ulalmagynda kalsiden soňky elementde – skandiýada $4p$ -ýagdaýa garanda, energetiki has amatly $3d$ -ýagdaý bolýar.

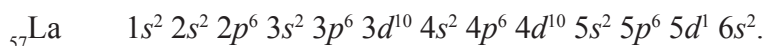
d -ýagdaýda on elektron bolup bilýändigigi sebäpli, 4-nji periodyň indiki elementleriniň hem $3d$ -orbitallary doldurylýar:



Bellenilip geçilişi ýaly, atomlarynda d -orbitallary doldurylýan elementlere *d-elementler* diýilýär. Diýmek, 4-nji periodyň d -elementlerinde 18 elektrona çenli M gatlak doldurylyp gutarylýar.

3d orbitallar doldurylandan soň, indiki alty (Ga – Kr) elementleriň daşky gatlagynyň *p*-orbitallary doldurylýar. Şeýlelikde, 4-nji period iki sany *s*-element bilen başlap, alty *p*-element bilen tamamlanýar, ýöne 2-nji we 3-nji periodlardan tapawutlylykda, *s*- we *p*-elementleriň arasynda on sany *d*-element ýerleşýär.

Bäşinji periodda elektron gatlaklaryň we kiçi gatlaklaryň doldurylyşy 4-nji perioddaky ýaly bolup geçýär, ýagny: ilkinji ikisiniňki (Rb we Sr *s*-elementleriň) we ahyrky altysynyňki (In – Cd *p*-elementleriň) daşky gatlagy doldurylýar. *s*- we *p*-elementleriň arasynda daşky gatlagyň öňündäki gatlagyň (4d-kiçi gatlagyň) *d*-orbitaly doldurylan on sany *d*-elementler (Y – Cd) ýerleşýär. Altynjy periodda 32 element bar we ol hem iki sany (Cs we Ba) *s*-elementden başlanýar. Soňra, lantandan daşky gatlagyň öňündäki gatlagyň (5d-kiçi gatlagyň) *d*-orbitaly doldurylyp başlanýar:



Lantanyň yzyndan gelýän 14 elementde (Ce – Lu) 5d-ýagdaýa garanda, 4f-ýagdaý energetiki has amatly (1.10-njy surata seret). Şonuň üçin hem, bu elementlerde 4f-orbitallaryň doldurylmagy bolup geçýär (daşyndan üçünji gatlak). Soňra 5d-orbitallaryň (Hf – Hg) doldurylmagy dowam edýär. Bu period hem alty *p*-element (Tl – Rn) bilen tamamlanýar. Şeýlelikde, 6-njy periodda iki sany *s*-elementden, on sany *d*-elementlerden we 6 sany *p*-elementlerden başga-da, 14 sany *f*-element ýerleşýär.

Ýedinji periodda iki sany *s*-element (Fr, Ra) bar, olaryň yzyndan *d*-element Ac we on dört sany *f*-elementler (Th – Lr), soňra *d*-elementler (Rf, Db, Sg we Bh elementler) gelýärler. Öňki period bilen tapawutlylykda 7-nji period tamamlanmadyk ýagdaýdadyr.

Aýdylanlar ýadronyň zarýadynyň artmagy bilen elementleriň meňzeş elektron gurluşlarynyň kanunalaýyk periodiki gaýtalanmagynyň, diýmek, olaryň atomlaryň elektron bardasynyň (gatlagynyň) gurluşyna bagly bolan häsiýetleriniň hem gaýtalanmagynyň bolup geçýändigini görkezýär.

Häzirki döwürde periodiki kanun aşakdaky ýaly teswirlenýär:

sada maddalaryň häsiýetleri, şeýle hem elementleriň birleşmeleriniň häsiýetleri we formalary elementleriň atomlarynyň ýadrolarynyň zarýadlaryna bagly bolup durýarlar.



II bap. HIMIKI BAGLANYŞYK

Himiki baglanyşyklar baradaky taglymat – häzirkî zaman himiýa ylmynyň iň esasy meseleleriniň biri bolup durýar. Maddadaky atomlaryň özaratäsirleriniň tebigatyny bilmän, himiki birleşmeleriň köpdürlüliginiň sebäplerine düşünmek, olaryň emele geliş mehanizmini, olaryň düzümini, gurluşyny we reaksiýa ukyplylygyny, işjeňliligini göz önüne getirmek, mümkin däl. Atomlaryň, molekulalaryň gurluşyny we olaryň arasyndaky güýçleriň tebigatyny düşündirýän ygtybarly modelň döredilmegi, tejribe geçirmän, maddanyň häsiýetlerini öwrenmäge mümkinçilik berer.

Himiki taýdan baglanyşan atomlaryň jemi (meselem, molekula, kristal) atom ýadrolarynyň we elektronlaryň çylşyrymly ulgamyndan ybarat bolup durýar. Olaryň arasyndaky himiki baglanyşygyň emele gelmeginde tebigatda bar bolan güýçlerden düýpli täsirlisi diňe elektrostatiği güýçlerdir, ýagny elektrik zarýadlaryň özara täsir güýçleri bolup durýarlar. Zarýadlary göterijiler bolup bolsa, atomlaryň elektronlary we ýadrolary hyzmat edýärler.

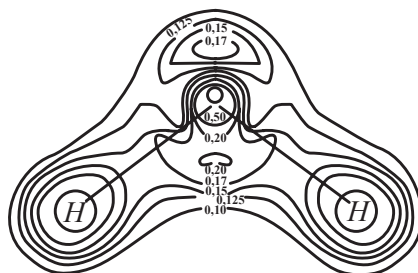
Häzirkî zaman barlag usullary eksperimental tejribeler arkaly atom ýadrolarynyň maddada giňişlikleýin ýerleşişini kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Ýokarda agzalyp geçilişi ýaly, kwant-mehaniki düşünelere laýyklykda, elektronlaryň diňe atom ýadrosynyň meýdanynyň ol ýa-da beýleki nokadynda barlygynyň ähtimallygy diýip kesgitlep bolýar. Atom ýadrolarynyň giňişlikde ýerleşmegine elektron dykzlygynyň kesgitli paýlanylyşy jogap berýär. Aslyýetinde, elektron dykzlygyň paýlanylyşyny anyklamagyň özi maddadaky himiki baglanyşygy teswirlemekligi aňladýar. Ýöne, mälim bolşy ýaly, munuň üçin Şredingeriň deňlemesiniň takyk çözülmegi zerur bolup durýar. Bu deňleme diňe iki protondan we bir elektrondan ybarat bolan H_2^+ iony üçin çözüldi. Elektronlary iki we ondan hem köp bolan sistemalar üçin golaýlaşdyrylan (takmynan) çözümleri ulanmaly bolýar.

Atomyň esasy himiki aýratynlyklary elektronlaryň häsiýetleri we olaryň ýadronyň töwereginde paýlanylyşy tarapyndan kesgitlenilýär: bu maglumat tutuş molekula barada aýdylýar. Diýmek, himiki baglanyşygyň nazaryýeti, ilkinji nobatda, elektron nazaryýeti bolmaly.

Atom ýadrosynyň we elektronlaryň jeminden ybarat bolan islendik atomyň tutuş ulgamy bellibir kesgitli energiýa eýedir. Bu energiýa (gürrüň himiki öwrülişiklerdäki energiýa barada gidýär), esasan, elektronlaryň öz aralaryndaky we ýadro bilen özaratäsirleşmeleriniň kinetiki we potensial energiýalarynyň jemi bolan elektronlaryň energiýasyndan ybaratdyr. Islendik ulgamyň energiýasynyň derejesi pes boldugyça, şonça-da sistema uly durnuklylyga eýe bolýar. Jemläp aýtsak, molekulanyň iki atomdan emele gelmeginiň sebäbi, atomlar golaýlaşanda, doly

energiýanyň peselmeginden, ýagny esasan, elektronlaryň energiýasynyň peselmeginden ybaratdyr.

Golaýlaşdyrylan hasaplamalaryň takyklygyna, olaryň maddanyň gurluşy we onuň häsiýetleri baradaky eksperimental tejribeler arkaly alnan maglumatlara gabat gelmegi bilen baha berilýär. Suwuň molekulasy üçin golaýlaşdyrylan hasaplamalaryň biriniň netijesi 2.1-nji suratda getirildi. Konturlaýyn liniýalar birmeňzeş elektron dykzlykly ýerleri birleşdirýär.



2.1-nji surat.

Suwuň molekulasyndaky elektron dykzlygynyň paýlanylyşy

Maddadaky elektron dykzlyklaryň paýlanylyşynyň tebigatyna laýyklykda himiki baglanyşygyň üç esasy görnüşi: *kowalent*, *ion* we *metalliki* baglanyşyklar bardyr. Himiki baglanyşygyň agzalan görnüşleri «arassa» görnüşde seýrek duş gelýär. Birleşmeleriň aglabasynda baglanyşyklaryň dürli görnüşleriniň goşulýsmasy bolýar.

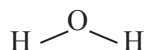
§ 2.1. Molekulanyň parametrleri. Himiki baglanyşygyň tebigaty

Maddanyň gurluşy baradaky maglumatlary onuň fiziki we himiki häsiýetlerini öwrenmek arkaly bilip bolar. Hususanda, fiziki barlag usullarynyň kömegi bilen molekulalaryň esasy parametrleri – ýadroara uzaklyklary, walentlilik burçlary we molekulalaryň geometriýasy kesgitlenilýär.

Eksperimentler arkaly suwuň molekulasynda H_2O wodorodyň we kislorodyň ýadrolarynyň arasyndaky uzaklyk $0,096 \text{ nm}$ -e deňdir. Himiki baglanyşýan atomlaryň ýadroara uzaklygyna *baglanyşygyň uzynlygy* diýilýär.

Himiki baglanyşan atomlaryň ýadrolarynyň üstünden geçýän hyýaly liniýalaryň (çyzyklaryň) arasyndaky burça *walentlilik burçy* diýilýär. Suwuň molekulasynda ol $104,5^\circ$ -a deňdir.

Şeýlelikde, suwuň molekulasyň burçlaýyn formasy bolýar (2.1-nji surat). Düşnükli bolar ýaly, onda $\angle\text{HOH} = 104,5^\circ$ burç astynda ýerleşen iki sany O–H himiki baglanyşygy (uzynlygy $d_{\text{OH}} = 0,096 \text{ nm}$) bar diýip kabul edilýär. Suwuň molekulasyň gurluşyny aşakdaky gurluşdaky formula arkaly aňladýarys:

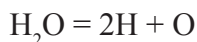


Himiki baglanyşygyň berkligini kesgitleýän wajyp häsiýetnamasy onuň *baglanyşyk energiýasydyr*. Baglanyşygyň berkliginiň ölçegi hökmünde onuň üzülmegine sarp edilýän energiýanyň mukdary hyzmat edip biler. Iki atomly molekulalaryň

baglanyşygynyň energiýasy molekulalaryň atomlara dissosirlenmeginiň energiýasyna deňdir. Meselem, wodorodyň H_2 molekulasynda dissosiasiýa energiýasy D , diýmek, baglanyşygyň energiýasy 435 kJ/mol -a barabardyr. Ftoryň molekulasynda F_2 ol 159 kJ/mol -a, azotyň molekulasynda N_2 bolsa, 940 kJ/mol -a deňdir. Köpatomly AB_n görnüşli molekulalar üçin baglanyşygyň ortaça energiýasy E_{AB} birleşmäniň atomlara dissosirlenme energiýasynyň $1/n$ bölegine deňdir:

$$AB_n = A + n \cdot B, \quad E_{AB} = \frac{D}{n}.$$

Mysal üçin,

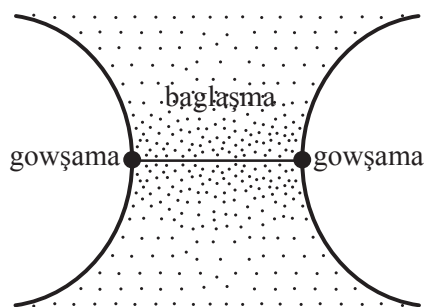


prosesi tarapyndan siňdirilýän energiýa 924 kJ/mol H_2O deňdir. Ýöne suwuň molekulasynda O–H baglanyşyklaryň ikisi hem deňbahalydyr, şonuň üçin hem baglanyşygyň ortaça energiýasy

$$E_{O-H} = D/2 = 924/2 = 462 \text{ kJ/mol}.$$

Baglanyşygyň uzynlyklary we energiýalary, walentlilik burçlary, şeýle hem maddalaryň tejribe arkaly kesgitlenilýän magnit, optiki, elektriki we beýleki häsiýetleri gönüden-göni elektron dykzlygynyň paýlanylyşynyň tebigatyna bagly bolup durýar. Maddanyň gurluşy barada dürli usullar arkaly alnan maglumatlar deňeşdirilenden soň netije çykarylýar. Himiki baglanyşygyň kwant mehaniki nazaryýeti maddanyň gurluşy baradaky eksperimental-tejribe arkaly alnan maglumatlaryň jemini umumylaşdyrýar.

Himiki baglanyşyk, esasan, *walentlilik elektronlary* diýlip atlandyrylýan elektronlar tarapyndan amala aşyrylýar. Walentlilik elektronlary hökmünde *s*- we *p*-elementlerde daşky gatlagyň elektronlary, *d*-elementlerde bolsa, daşky gatlagyň *s*-orbitalynyň we daşky gatlagyň ön ýanyndaky gatlagyň *d*-orbitallarynyň elektronlary hyzmat edýär.



2.2-nji surat. Gomoýadrolaýyn iki atomly molekulada baglaşma we gowşama oblastlary

Himiki baglanyşyk diňe atomlar biri-birlere golaýlaşanlarynda sistemanyň doly energiýasynyň (kinetiki we potensial energiýalarynyň jeminiň) peselmegi netijesinde emele gelýär. Şeýlelikde, elektronnyň iki sany protona görä mümkin bolan ýerleşiş ýagdaýyna laýyklykda *baglaşma* we *antibaglaşma* ýa-da *gowşama* oblastlary bolýar (2.2-nji surat). Egerde elektron baglaşma oblastyna düşse, onda himiki baglanyşyk emele gelýär. Eger-de elektron gowşama oblastyna düşen ýagdaýynda, himiki baglanyşyk emele gelmeýär.

Şeýlelikde, himiki baglanyşyk elektron ýadrolaryň arasynda bolanda ýüze çykýar. Himiki baglanyşyk položitel zarýadlanan ýadrolaryň we otrisatel zarýadlanan elektronlaryň elektrostatiki özaratäsirleşmeginiň hasabyna amala aşýar. Bu bolsa molekulanyň atomlardan emele gelende sistemanyň doly energiýasynyň peselmegine getirýär.

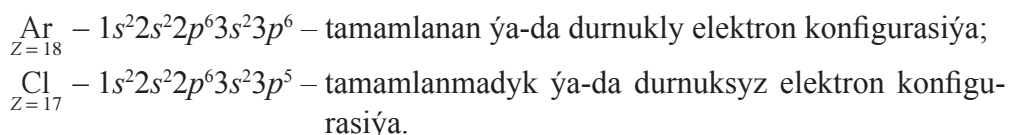
§ 2.2. Himiki baglanyşyklaryň nusgawy görnüşleri

Ilki bilen himiki baglanyşyklar molekulalarda näme üçin we haçan ýüze çykýar diýen soraga jogap bereliň. Şol nukdaýnazardan ýene-de bir sorag ýüze çykýar. Näme üçin inert (asyllý) gazlaryň molekulalary bir atomly (himiki baglanyşyk ýok), emma beýleki elementleriň atomlary atom görnüşinde ýaşap bilmän, eýsem, olar öz atomlary ýa-da başga elementiň atomlary bilen himiki baglanyşyk emele getirip, molekulasy iki ýa-da ondan-da köp atomly görnüşinde duş gelýärler?

Muňa düşünmek üçin ilki mundan öňki başdaky atomlaryň gurluşyna ser salalyň.

Dürli elementleriň we olaryň birleşmeleriniň himiki häsiýetlerine seredilip geçilse, onda elektronlaryň reaksiýa bolan ukyby in pes, ýagny in ýokary durnuklylyga eýe bolan sistemanyň Mendeleyewiň tablisasynyň sekizinji toparynyň – inert gazlarynyň toparynyň elementleriniň atomlarydygyny görüp bolýar. Bu atomlaryň daşky elektron derejelerinde (iki elektrony bolan geliden başgasynda) sekiz elektrondan bar. Daşky elektron gatlagynda elektron sany başgaça atomlar bolsa, durnuksyz we şonuň üçin hem, köplenç, biri-birleri bilen (H_2 , N_2 , O_2) ýa-da beýleki atomlar bilen (HCl , CH_4) birleşmeler görnüşinde bolýarlar. Şunlukda, bu atomlaryň konfigurasiýasy ol ýa-da beýleki ýagdaýda daşky elektron gatlakda sekiz elektron bolar ýaly üýtgeýär. Bu hatardan wodorod we litiý çykýar, çünki şeýle ýagdaýda olaryň daşky elektron gatlagynda olara golaý duran inert gazy geliniňki ýaly iki elektron bolýar. Şeýlelikde, «elektron okteti» («dubleti») elementleriň aglabasy üçin has durnukly elektron konfigurasiýasy bolup durýar. Elektron gatlaklarynyň doldurylyşynyň bu meselesine «oktet» düzgüni diýilýär.

Eger-de atomyň elektron gurluşynyň konfigurasiýasy $2(n \cdot s^2)$ ýa-da $8(n \cdot s^2 \cdot n \cdot p^6)$ elektronly bolsa, oňa *tamamlanan* ýa-da *durnukly elektron konfigurasiýa* diýilýär, eger-de elektronlary 2-den ýa-da 8-den az bolsa, onda *tamamlanmadyk* ýa-da *durnuksyz elektron konfigurasiýa* diýlip atlandyrylýar, meselem:



Eger-de atomyň tamamlanyp, gutarnykly (2 ýa-da 8) elektron konfigurasiýasy bolsa, onda şol atom durnukly bolup, şol atom görnüşinde ýaşap bilýär, bularyň molekulasy bir ýa-da monoatomly bolýar. Bu atomlarda himiki baglanyşyk bolmaýar. Eger-de atomyň elektron konfigurasiýasy tamamlanmadyk bolsa, onda olar atom görnüşinde ýaşap bilmeýärler we başga atomlar bilen birleşip, molekula hem-de himiki baglanyşyk emele getirip, özleriniň durnukly (2 ýa-da 8) elektron konfigurasiýasyna geçýärler. Şonuň üçin hem, olaryň molekulasy 2 ýa-da köp atomly, dürli himiki baglanyşykly bolýarlar. Meselem: H_2 , O_2 , Cl_2 , H_2O we ş.m. Ine, himiki baglanyşygyň emele gelmeginiň esasy sebäbi şundadyr.

Şeýle durnukly, gutarnykly 2 ýa-da 8 elektronly konfigurasiýalara, ýagny inert gazyň elektron konfigurasiýasyna islendik atom dürli ýollar bilen ýetip bilýärler. Meselem, olaryň biri elektronlaryň geçirilmegi: elementleriň biriniň atomlary elektronlaryny berýärler, elektronlar bolsa, beýleki elementiň atomlaryna geçýärler.

Şeýlelikde, himiki baglanyşyklaryň dürli görnüşleri bolýar. Olar, esasan, aşakdakylardan ybaratdyr: 1) kowalent baglanyşygy (polýar we polýar däl molekularlar); 2) ion baglanyşygy; 3) donor-akseptor baglanyşygy; 4) metal baglanyşygy; 5) wodorod baglanyşygy.

§ 2.3. Kowalent baglanyşygy.

Walentli baglanyşyklaryň usuly

Belläp geçişimiz ýaly, diňe özaratäsirleşýän atomlaryň sistemasynyň potensial energiýasynyň peselmegi şerti bilen durnukly molekula emele gelip biler. Ýöne, köp elektronly sistemalar üçin Şredingeriň deňlemesiniň takyk çözüdini tapmak başartmady, şonuň üçin hem molekulalaryň gurluşynyň kwant-mehaniki teswirlemesini, köp elektronly atomlardaky ýaly, Şredingeriň deňlemesiniň golaýlaşdyrylan çözümleriniň esasynda alynýar.

Ilkinji gezek şeýle hasaplama 1927-nji ýylda W. Geýtler we F. London tarapyndan wodorodyň molekulasy üçin geçirildi. Şeýlelikde, olar wodorodyň iki atomyndan ybarat bolan sistemasynyň potensial energiýasynyň E şol atomlaryň ýadrolarynyň arasyndaky uzaklyga r baglylygyny tapmaga mümkinçilik berýän deňlemäni aldylar. Şunlukda, hasaplamalaryň netijesiniň özaratäsirleşýän elektronlaryň spinleriniň alamaty boýunça birmeňzeşdigine ýa-da gapma-garşydygyna baglydygy anyklanyldy. Spinleriň ugurlary gabat gelende (2.3-nji surat, a egri çyzyk), atomlaryň golaýlaşmagy sistemanyň energiýasynyň üznüksiz artmagyna getirýär. Şeýle ýagdaýda atomlaryň biri-birlerine golaýlaşmagy üçin energiýanyň sarp edilmegi talap edilýär, şonuň üçin hem şeýle proses energetiki taýdan amatsyz bolup, atomlaryň arasynda himiki baglanyşyk ýüze çykmaýar. Spinleriň ugurlary gapma-garşy bo-

2.3-nji surat. Wodorodyň iki atomyndan

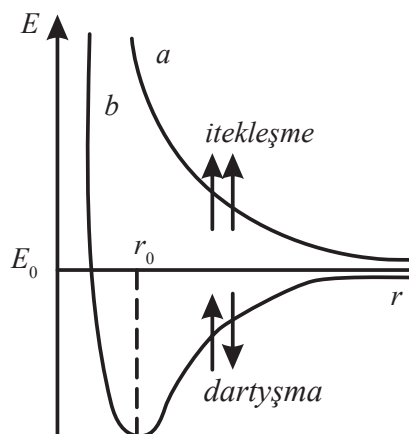
ybarat sistemanyň energiýasy:

a – spinleri birmeňzeş ugrukdyrylan elektronlar bolanda;

b – spinleri gapma-garşylyklaýyn ugrukdyrylan elektronlar bolanda;

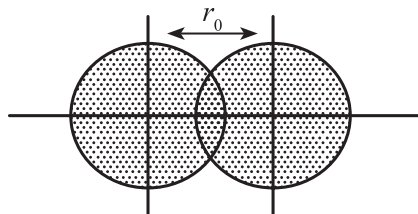
E_0 – wodorodyň iki sany özaratäsirleşmeýän atomlaryndan ybarat ulgamyň energiýasy;

r_0 – wodorodyň molekulasyň ýadroara uzaklygy



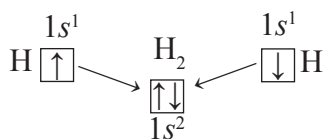
landa (2.3-nji surat, b egri çyzyk), atomlaryň golaýlaşmagy käbir r_0 aralyga çenli sistemanyň energiýasynyň peselmegi bilen bilelikde geçýär. Sistema, $r=r_0$ bolanda, iň pes potensial energiýa eýe bolýar, ýagny has durnukly ýagdaýda saklanýar; atomlaryň soňraky ýakynlaşmaklary ýene-de energiýanyň artmagyna getirýär. Ýöne, şu hem atomlaryň elektronlarynyň spinleriniň gapma-garşylykly ugurlarda bolan ýagdaýynda H_2 molekulasyň biri-birlerinden kesgitli bir uzaklykda ýerleşýän iki sany wodorod atomlarynyň durnukly sistemasynyň emele gelýändigini aňladýar.

Wodorod atomlarynyň arasyndaky himiki baglanyşygyň emele gelmegi özaratäsirleşýän atomlaryň biri-birlerine golaýlaşmagynda bolup geçýän elektron bulutlarynyň biri-birleriniň içine girip, aralaşmagynyň («örtülmeginiň») netijesidir (2.4-nji surat). Şeýle birek-biregiň içine girip, aralaşmagyň netijesinde ýadroara giňişlikdäki otrisatel elektrik zaryadyň dykzlygy artýar. Atomlaryň položitel zaryadlanan



2.4-nji surat. Wodorodyň molekulasynda atomlaryň elektron bulutlarynyň örtülmeginiň gurluşy

ýadrolary elektron bulutlarynyň örtülme oblastyna tarap dartylýarlar. Bu dartylma biratly zaryadlanan elektronlaryň özara itekleşmeginden agdyklyk edýär, netijede, durnukly molekula emele gelýär. Şeýlelikde, bu ýerden wodorodyň molekulasyndaky himiki baglanyşyk iki atoma hem degişli bolan, spinleri gapma-garşylykly ugrukdyrylan elektron jübütleriniň emele gelmegi arkaly amala aşýar diýen netije gelip çykýar. Wodorodyň molekulasyň emele gelmeginde elektronlaryň «jübütleşme» prosesi aşakdaky çyzgy arkaly şekillendirip bolar:



Çyzgydan görnüşi ýaly, wodorodyň molekulasynda elektronlaryň her biri iki atomyň hem kwant öýjüklerinde ýer eýeleýärler, ýagny iki sany güýç merkezleri wodorod atomlarynyň ýadrolary tarapyndan döredilen güýç meýdanynda hereket edýärler.

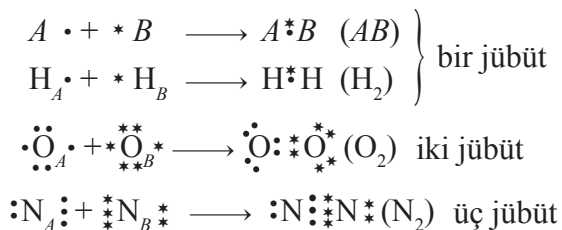
Şeýle iki elektronly iki merkezli baglanyşyga *kowalent baglanyşyk* diýilýär. Şunuň esasynda dörän himiki baglanyşygyň nazaryýeti *walentli baglanyşyklaryň usuly* diýen ada eýe boldy.

Elektrootrisatelligi deň (şol bir elementiň atomlary) ýa-da golaý atomlar özara-täsirleşenlerinde elektronlaryň geçişi bolmaýar. Şeýle atomlar üçin inert gazynyň elektron konfigurasiýasynyň emele gelmegi özaratäsirleşýän atomlar tarapyndan iki, dört ýa-da alty elektronyň umumylaşdyrylmagy netijesinde bolup geçýär. Umumylaşdyrylan elektron jübütleriniň her biri bir *kowalent (gomeopolýar) baglanyşygy* emele getirýär.

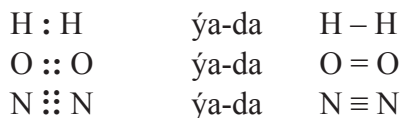
Birleşýän atomlaryň arasynda emele gelýän elektron jübütleriniň üsti bilen amala aşýan himiki baglanyşyga *kowalent baglanyşygy* diýilýär.

Kowalent baglanyşygy emele getiren atomlar hem doly oktete (ýa-da, wodorodyň mysalynda, dublete) eýe bolýarlar, çünki kowalent baglanyşygynyň elektron jübüti baglanyşýan atomlaryň ikisine-de deň derejede degişlidir.

Bu baglanyşygy emele getirýän, baglanyşýan atomlaryň ikisi üçin hem umumy bolan elektron jübütlerine *birleşdiriji elektron jübütleri* diýilýär. Olar, öň bellenişip geçilişi ýaly, bir ýa-da birnäçe bolup bilerler. Elektron jübütleri birleşýän atomlaryň walentli elektronlarynyň hasabyna emele gelýärler. Meselem:



(nokatlar ýa-da ýyldyzjyklar, degişli atomlaryň daşky gatlagynyň elektronlaryny aňladýar). Adatça, kowalent baglanyşygynyň elektron jübütini kese çyzyk bilen hem çalşyrylyp görkezilýär. Her bir elektron jübüti bir kese çyzyk arkaly aňladylýar:



Mundan başga-da, olary kwant öýjükleriniň üsti bilen hem aňladyp bolýar. Meselem, wodorodyň molekulasy H_2 : $\boxed{\uparrow} + \boxed{\downarrow} = \boxed{\uparrow\downarrow}$

Getirilen mysallarda kowalent baglanyşygynyň şol bir elementiniň atomlarynyň arasynda emele gelşi berildi. Şeýle kowalent baglanyşyk dürli elementleriň atomlarynyň arasynda hem emele gelip biler.

Kowalent baglanyşygy – baglanyşygyň organiki himiýada has giňden duş gelýän görnüşidir. Bu baglanyşyk maksimal berklige eýedir.

Polýar we polýar däl molekulalar. Baglanyşýan atomlaryň ikisi-de elektrona bolan birmeňzeş srodstwo eýe bolsalar, onda emele gelýän kowalent baglanyşyk we degişlilikde, molekula *polýar däl* bolup biler, meselem, $H:H$. Şeýle baglanyşyk maksimal berklige eýe bolýar.

Eger-de kowalent baglanyşygy şol bir elementleriň atomlarynyň arasynda emele gelen bolsa $A:A$ (A_2), onda şol baglanyşygy emele getirýän elektron jübütleri şol atomlardan deň aralykda durýar, ýagny $A^{\pm 1} : {}^{\pm 2}A$ çyzgyda $x_1 = x_2$ bolýar. Şeýle baglanyşyga *polýar däl baglanyşyk* diýilýär, meselem: H_2 molekulasynda wodorod atomlarynyň arasynda $H^{\pm 1} : {}^{\pm 2}H$, bu ýerde $x_1 = x_2$, ýagny polýar däl baglanyşykly molekula emele gelýär.

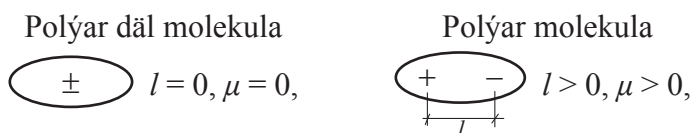
Bulardan başga-da, polýar däl kowalent baglanyşygy bolan O_2 , F_2 , N_2 , Br_2 we ş.m. molekulalary, ýagny polýar däl molekulalary mysal getirýäris.

Eger-de kowalent baglanyşygy dürli elementleriň atomlarynyň arasynda emele gelse, onda baglanyşyk emele getirýän elektron jübütleri iki atoma hem deň bolan aralykda durman, eýsem, elektrootrisatelligi güýçli bolan (metal däl häsiýeti köp bolan) elementiň atomyna tarap süýşýär.

$A^{\pm 1} : {}^{\pm 2}B$, $x_1 > x_2$, ýagny $A : B$, meselem, $H : Cl$.

Şeýle baglanyşyga *polýar kowalent baglanyşygy* diýilýär. Olara mysal bolup, HCl , H_2O , NH_3 , H_2S , $SiCl_4$ we ş.m. polýar molekulalary bolan birleşmeler hyzmat edip bilerler.

Polýar däl kowalent baglanyşygy bolan molekulalaryň položitel we otrisatel zarýadlarynyň agyrlyk merkezleri biri-biriniň üstüne düşýär, ol molekulalara *polýar däl molekulalar* diýilýär. Polýar molekulalar *dipollardyr*, ýagny biri-birlerinden käbir l aralykda ýerleşýän, ululyklary boýunça deň, alamatlary boýunça bol-sa, gapma-garşy ($+q$ we $-q$) iki sany zarýadlardan ybarat ulgamdyr, ýagny $l > 0$ bolýar. Položitel we otrisatel zarýadlaryň agyrlyk merkezleriniň aralygyna *dipolyň uzynlygy* diýilýär. Molekulanyň polýarlylygyny, baglanyşygyň polýarlylygy ýaly, onuň dipolyň l uzynlygynyň elektrik zarýadyň q bahasyna köpeltmek hasylyndan ybarat bolan $\mu = l \cdot q$ dipolynyň elektrik momentiniň ululygyna görä baha berilýär:



Polýar molekulalaryň hemmesiniň polýarlylygy deň bolmaýar. Ol baglanyşyk emele getirýän elementleriň *elektrootrisatelliginiň* tapawudyna bagly bolýar. Bu tapawut köp boldugyça, baglanyşygyň polýarlylygy şonça-da uly bolýar.

Elektrootrisatellik baradaky düşünje 1932-nji ýylda amerikan alymy L. Poling tarapyndan girizilip, ol atomyň baglanyşýan atomlar üçin umumy bolan elektron jübütini özüne çekip bilijilik ukyby bilen kesgitlenilýär. Atomyň elektrootrisatelligi näçe uly boldugyça, ol umumy elektron jübütini şonça-da güýçli özüne çekýär. Başgaça aýdylanda, dürli iki elementleriň atomlarynyň arasynda kowalent baglanyşygy emele gelende, elektron buludy has elektrootrisatel atoma tarap süýşýär, özaratäsirleşýän atomlaryň elektrootrisatelligi näçe köp tapawutlandygyça, süşme derejesi şonça ýokary bolýar. Ol her element üçin dürli bolýar. 2.1-nji tablisada käbir elementleriň elektrootrisatellikleriniň bahalary getirildi.

2.1-nji tablica

Atomlaryň otnositel elektrootrisatelligi

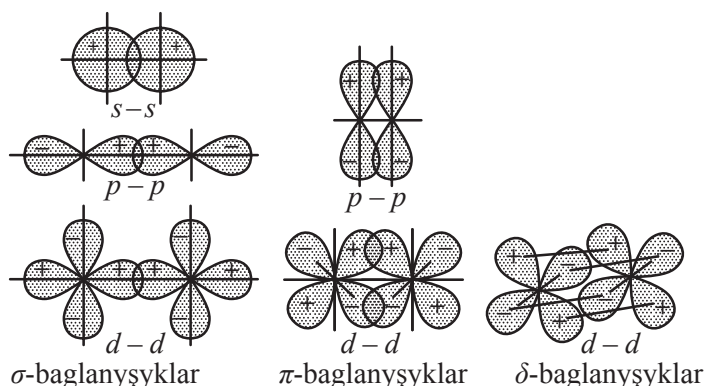
H 2,1						
Li 0,98	Ba 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,5	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
Fl 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ga 2,0	Ar 2,1	Sa 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	In 2,1	I 2,6

Eger-de mysal hökmünde H_4C , H_2S , H_3N , HF birleşmeleriň hataryny alsak, onda azot bilen beýleki elementleriň elektrootrisatellikleriniň tapawudy artýar. Şonuň üçin metandan HF çenli bu birleşmeleriň polýarlylygy hem artýar.

Getirilen maglumatlardan, periodlarda elementleriň elektrootrisatelliginiň ýokarlanýandygyny, kiçi toparlarda bolsa, aşaklaýandygyny görmek bolýar. Elektrootrisatelligiň iň pes bahasy bilen I toparyň *s*-elementleri häsiýetlendirilýärler, iň ýokary elektrootrisatellige bolsa, VII toparynyň *p*-elementleri eýedir.

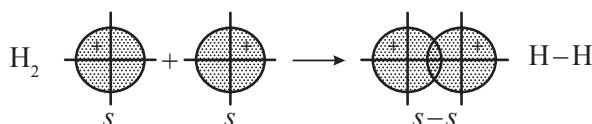
Kowalent baglanyşygyň gönükdirilenligi. Wodorod atomlarynyň arasynda himiki baglanyşygyň emele gelmegi elektron bulutlaryň özaratäsirleşýän atomlaryň golaýlaşmagynda bolup geçýän özara biri-birleriniň içine aralaşmagy (özara «örtülmeği») netijesinde bolup geçýär. Munuň netijesinde ýadroara giňişlikdäki otrisatel elektrik zarýadyň dykzlygy artýar. Atomlaryň položitel zarýadlanan ýadrolary elektron bulutlaryň örtülişýän ýerine çekilýärler, bu bolsa, durnukly molekulanyň emele gelmegine getirýär.

Elektron bulutlaryň dürli formalarynyň bolýandygy sebäpli, olaryň özara örtülmegi hem dürli usullarda amala aşyrylyp bilner. Örtüliş usulyna we emele gelýän buludyň simmetriýasyna baglylykda σ -, π - we δ -baglanyşyklar bolýar (2.5-nji surat).

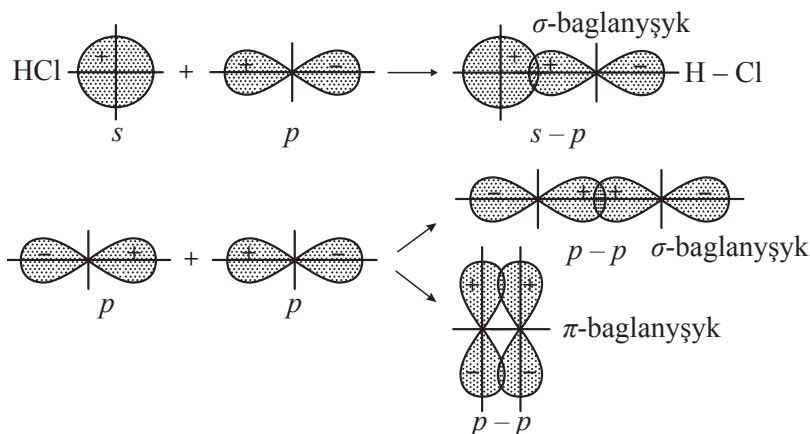


2.5-nji surat. σ -, π - we δ -baglanyşyklar emele gelende orbitallaryň örtülme çyzgysy

Kowalent baglanyşygyny emele getirmäge, köplenç, s - ýa-da p -elektronlar gatnaşýarlar. Şonuň üçin hem $s-s$ baglanyşyk (iki sany) s -elementleriň ýa-da iki s -elektronyň arasynda emele gelse, onda oňa $s-s$ baglanyşyk diýilýär:



Şeýle-de, kowalent baglanyşyk s - bilen p - elektronlaryň arasynda hem-de iki sany p -elektronyň arasynda bolýar. p -elektronlaryň bulutlarynyň biri-birini örtmekleri iki görnüşde bolýar. Meselem, kislorodyň O_2 molekulasynda σ - we π - baglanyşyklar emele gelýärler (2.6-njy surat).



2.6-njy surat. σ - we π -baglanyşyklaryň emele geliş çyzgysy

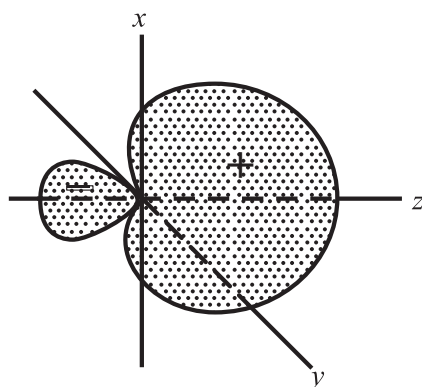
Sigma-baglanyşyklar (σ -baglanyşyklar) elektron bulutlar atomlaryň merkezlerinden geçýän liniýanyň üstünde örtülenlerinde amala aşyrylýar. *Pi-baglanyşyklar* (π -baglanyşyklar) elektron bulutlar atomlaryň birleşýän liniýasyndan gapdal taraplarynda örtülenlerinde ýüze çykýarlar. *Delta-baglanyşyklar* (δ -baglanyşyklar) parallel tekizliklerde ýerleşen d -elektron bulutlaryň dört pilçeleriniň ählisiniň örtülmeği bilen bolup geçýär. Simmetriýanyň şertlerinden ugur alyp, s -orbitallaryň diňe σ -baglanyşyga, p -elektronlaryň – eýýäm σ - we π -baglanyşyklara, d -elektronlar bolsa, σ - we π - hem-de δ -baglanyşyklara gatnaşyp biljekdigini görkezip bolýar. f -orbitallar üçin elektron bulutlaryň örtüliş usullary has-da köpdürlüdür.

σ -baglanyşygy emele getirýän elektron bulutlaryň maksimal örtülişi atomlaryň merkezlerini birikdirýän liniýa bilen gabat gelýär. Elektron bulutlaryň (s -orbitaldan özgesiniň) giňişlikde ugrukdyrylýandygy sebäpli, olaryň gatnaşmagynda emele gelýän himiki baglanyşyklar hem giňişlikde gönükdirilendirler. Meselem, gantel görnüşli p -orbitallar atomda özara perpendikulýar ýagdaýda ýerleşýärler. Diýmek, atomyň p -elektronlary tarapyndan emele getirilen baglanyşyklaryň arasyndaky burç 90° bolmaly.

Şu baglanyşyklaryň durnuklylygy, ýagny berkligi olaryň aralygyndan – baglanyşygyň uzynlygyndan başga-da, elektron bulutlarynyň biri-birleriniň üstlerini ýapanlarynda, elektron bulutlaryň örtüliş derejesine köp ýa-da az derejede hem bagly bolýar. Örtüliş derejesi köp bolsa durnuklylyk ýokary, baglanyşyk berk bolýar. Meselem, deň şertlerde sigma- we pi-baglanyşyklar emele gelende, s -orbitalyň örtüliş derejesi p -orbitalyňka garanda uly bolýar, şonuň üçin hem σ -baglanyşyk π -baglanyşykdan has durnuklydyr.

Gibridleşme teoriýasy. Adatça, himiki baglanyşyk atomyň dürli energetiki ýagdaýyndaky elektronlarynyň hasabyna emele gelýärler. Meselem, berilliniň ($2s^1 2p^1$), boruň ($2s^1 2p^2$) we uglerodyň ($2s^1 2p^3$) atomlarynda baglanyşyklaryň döremeginde bir wagtda hem s -, hem p -elektronlar gatnaşýarlar. Başky elektron bulutlarynyň formalarynyň tapawutlanýandygyna garamazdan, olaryň gatnaşmagynda emele gelen baglanyşyklar deň bahaly we simmetriki ýerleşdirilen ýagdaýda bolýar. Meselem, BeCl_2 , BCl_3 we CCl_4 molekullarynda walentli Cl-E-Cl burç, degişlilikde, 180° , 180° we $109^\circ 28'$ deň bolýar. Başky ýagdaýlary deň bolmadyk elektronlar nädip deň derejedäki himiki baglanyşyklary emele getirip bilýärlerkä? Bu soraga jogaby walentli orbitallaryň gibridleşmesi baradaky düşünje berýär. Bu düşünjä laýyklykda, himiki baglanyşyklar «arassa» däl-de, eýsem «garyşan», *gibrid orbitallar* diýlip atlandyrylýan elektronlar tarapyndan formirlenýär. Gibrid orbitallar atom orbitallarynyň garyşmagynyň netijesi bolup durýar. Başgaça aýdylanda, gibridleşmede orbitallaryň (elektron bulutlarynyň) ilkibaşdaky formasy özara üýtgeýärler we täze, ýöne, eýýäm *birmeňzeş* formaly hem-de birmeňzeş energiýaly orbitallar (bulutlar) döreýärler.

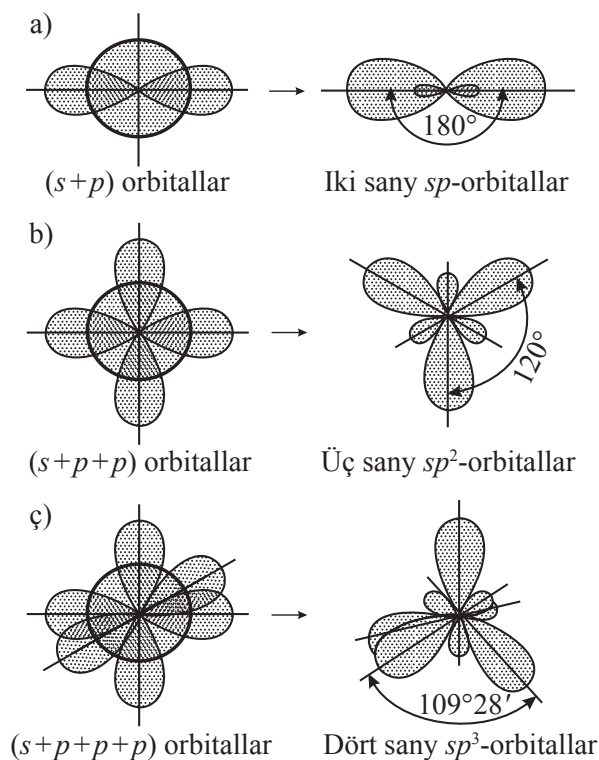
2.7-nji suratda s - we p -orbitallaryň kombinasiýasynyň hasabyna ýüze çykýan sp gibriz orbitaly görkezildi. Ol ýadrodan bir tarapa beýleki tarapa garanda köp çekilipdir, ýagny onda, elektron dykzlygy bir tarapa beýleki tarapa garanda köp derejede konsentirlenipdir. Şonuň üçin hem, gibrig orbitalynyň elektronynyň gatnaşmagynda emele gelen himiki baglanyşyk aýratyn alnan s - we p -orbitallaryň elektronlary tarapyndan dörän baglanyşyga garanda has berk bolýar.



2.7-nji surat.

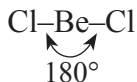
sp -gibriz orbitalynyň formasy

Molekulalaryň we kompleksleriň giňişlikleýin konfigurasiýasy. Merkezi atomyň walentli orbitallarynyň gibridleşmesiniň we olaryň giňişlikde ýerleşişiniň tebigaty molekulalaryň hem-de kompleks ionlarynyň giňişleýin konfigurasiýasyny kesgitleýär. Meselem, bir s -orbitalyň we bir p -orbitalyň kombinirlenmeginiň netijesinde iki sany, 180° burç astynda simmetriki ýerleşen sp -orbitallar ýüze çykýar (2.8-nji surat). Bu ýerden gelip çykyşy ýaly, bu orbitallaryň elektronlarynyň gatnaşmagyn-

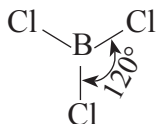


2.8-nji surat. Walentli orbitallaryň gibridleşmesi

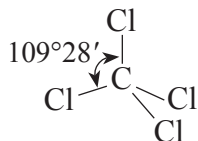
da emele gelyän baglanyşyklar hem 180° burç astynda ýerleşýärler. Meselem, berilliý atomynda orbitallaryň gibridleşmegi BeCl_2 molekulasynda ýüze çykýar, netijede, sp -gibridleşmegiň *liniýalaýyn* formasy (2.9-njy *a* surat) bolýar, ýagny bir çyzykda ýatýar:



Uç orbitalyň – bir s - we iki sany p -orbitallaryň kombinasiýasy üç sany 120° burç astynda ýerleşen sp^2 -gibrid orbitallarynyň döremegine getirýär (2.8-nji sur. ser.). Bu orbitallaryň elektronlarynyň gatnaşmagynda emele gelen baglanyşyklar hem edil şu burçlar astynda ýerleşýärler. Meselem, bor atomynyň orbitallarynyň sp^2 -gibridleşmeginiň netijesinde BCl_3 molekulasy bir tekizlikde ýatan *üçburçlugyň* formasyna eýe bolýar (2.9-njy *b* surat):

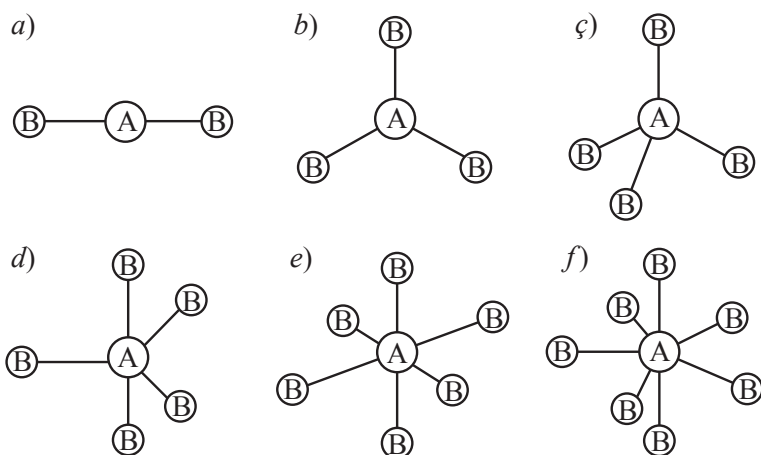


Dört orbitalyň bir s - we üç sany p -orbitallaryň kombinasiýasy dört sany giňişlikde $109^\circ 28'$ burç astynda tetraedriň dört depesine simmetriki oriýentirlenen sp^3 -gibridleşen orbitallarynyň (2.8-nji sur. ser.) döremegine getirýär. Baglanyşyklaryň tetraedriki ýagdaýda ýerleşmegi (2.9-njy *ç* surat) we tetraedr formasy dört walentli uglerodyň birleşmeleriniň köpüsi, meselem, CCl_4 üçin mahsusdyr:



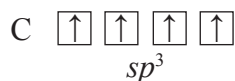
Azot we bor atomlarynyň orbitallarynyň sp^3 -gibridleşmesi netijesinde, NH_4^+ we BH_4^- ionlaryny ýokarky molekula meňzeş analogiki gurluşly bolýar.

Seredilip geçilenlerden başga-da, walentli orbitallaryň beýleki görnüşleri hem-de olara laýyk gelyän molekulalaryň giňişleýin konfigurasiýasynyň görnüşleri hem bolup biler. Orbitallaryň bir s -, üç sany p - we bir d -orbitallaryň kombinirlenmegi sp^3d -gibridleşmä alyp barýar. Bu bolsa, baş sany sp^3d -gibrid orbitallarynyň *trigonal bipiramidanyň* (2.9-njy *d* surat) depelerine giňişlikleýin oriýentirlenmegine laýyk gelyär. sp^3d^2 -gibridleşme bolan ýagdaýynda alty sany sp^3d^2 -gibrid orbitallary *oktaedriň* depelerine oriýentirlenýärler (2.9-njy *e* surat). Ýedi orbitalyň *pentagonal bipiramidanyň* depelerine oriýentirlenmegi (2.9-njy *f* surat) molekulanyň (kompleksiň) merkezi atomynyň walentli orbitallarynyň sp^3d^3 (ýa-da sp^3d^2f)-gibridleşmegine laýyk gelyär.

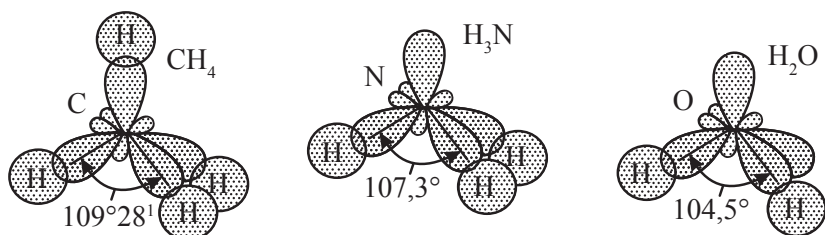


2.9-njy surat. Baglanyşyklaryň giňişlikde ýerleşşi we molekularyň konfigurasiýasy
a – liniýalaýyn, *b* – üçburçluklaýyn (bir tekizlikde ýatýan), *ç* – tetraedriki,
d – trigonal-bipiramidal, *e* – oktaedriki, *f* – pentagonal-bipiramidal konfigurasiýalar

Merkezi atomyň baglanyşdyрмаýan elektron jübütiniň molekularyň gurluşyna täsiri. Ýokarda biz walentli burçlary 180° , 120° we $109^\circ28'$, 90° bolan molekularyň we kompleksleriň dogry geometriki formalaryna seredip geçdik. Ýöne, eksperimental maglumatlara laýyklykda, walentli burçlary başgaça molekular we kompleksler has köp duş gelýär. Meselem, H_3N we H_2O molekularyndaky walent burçlar, deňşililikde, $\angle\text{HNH}=107,3^\circ$ we $\angle\text{HOH}=104,5^\circ$ barabardyr. Gibridleşme teoriýasyna laýyklykda, bu molekularyň merkezi atomlary sp^3 -gibrid orbitallarynyň elektronlarynyň hasabyna himiki baglanyşyklary döredýärler. Uglerod atomyň dört sany sp^3 -gibrid orbitallaryna dört elektron ýetýär:

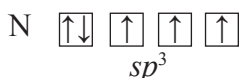


Bu bolsa dört sany C–H baglanyşygyň emele gelmegini we metanyň CH_4 molekulasyň wodorod atomlarynyň tetraedriň depelerinde ýerleşişini kesgitleýär (2.10-njy surat).



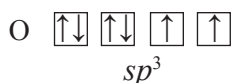
2.10-njy surat. CH_4 , H_3N we H_2O molekularynda orbitallaryň örtülişi

Azot atomynda dört sany sp^3 -gibrid orbitallaryna baş elektron ýetýär:



Diýmek, elektronlaryň bir jübüti baglanyşdyрмаýar we tetraedriň depelerine gönükdirilen sp^3 -gibrid orbitallaryň birini eýeleýär (2.10-njy surat).

Kislorod atomynda dört sany sp^3 -gibrid orbitallaryna alty elektron ýetýär:



Bu ýerde bolsa, baglanyşdyрмаýan elektron jübütleri eýýäm iki sany sp^3 -gibrid orbitalyny eýeleýärler.

Gibridleşme nazaryýetiniň düşünjelerinde H–E–H-yň walentli burçunyň CH_4 ($109,5^\circ$) – H_3N ($107,3^\circ$) – H_2O ($104,5^\circ$) hatarynda kiçelmegini aşakdaky ýaly düşündirilýär. C–N–O hatarda $2s$ - we $2p$ -orbitallaryň arasyndaky energetiki tapawut ulalýar, $2s$ -orbitallaryň $2p$ -orbitallar bilen gibridleşendäki goşant azalýar. Bu bolsa, walentli burçuň kiçelmegine we onuň 90° -a kem-kemden golaýlaşmagyna getirýär.

Baglanyşygyň tertibi. Häzire çenli biz bir baglanyşykly, ýagny diňe σ -baglanyşygy bolan molekulalara seredip geçdik. Ýöne baglanyşygynyň ortaça tertibi birden köp bolan molekulalar we kompleksleýin ionlar has köpdürlüdürler. Baglanyşygyň tertibiniň ýokarlanmagy σ -baglanyşygyň üstüne π - we δ -baglanyşyklaryň goýulmagyndan ybarat bolup durýar. Meselem, üçleýin baglanyşygy bolan azotyň N_2 molekulasynda baglanyşyklaryň biri σ -görnüşde, beýleki ikisi bolsa, degişlilikde, p_z-p_z , p_x-p_x we p_y-p_y -örtülmelere (2.5-nji surata seret) laýyk gelýän π -görnüşden ybarat bolýar:

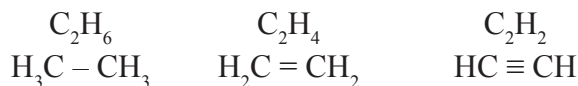


Liniýalaýyn (bir çyzykda ýatýan) CO_2 molekulasynda kislorod atomynyň her biri uglerod atomy bilen bir σ - hem-de bir π -baglanyşyk bilen birleşýärler:



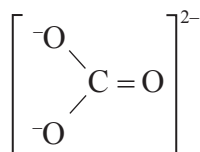
Baglanyşygyň tertibiniň ýokarlanmagy atomara baglanyşygynyň berkemegine we ýadroara uzaklygynyň (baglanyşygyň uzynlygynyň) kiçelmegine getirýär. Meselem, ftoruň F_2 ($:\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{F}}:$) we azotyň N_2 ($:\text{N} \equiv \text{N:}$) molekulalarynyň dissosiasiya energiýasy, degişlilikde, 159 kJ/mol -a we 940 kJ/mol -a deňdir.

π -baglanyşmagyň ýadroara uzaklyga bolan täsiri C_2H_6 – C_2H_4 – C_2H_2 hatarda gowy görünýär:

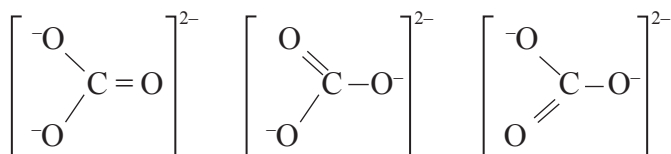


Bu hatarda uglerodyň atomlarynyň arasyndaky aralyk baglanyşygyň tertibiniň ýokarlanmagy bilen gysgalýar we degişlilikde, $0,1543 \text{ nm-e}$, $0,1353 \text{ nm-e}$ we $0,1205 \text{ nm-e}$ deň bolýar.

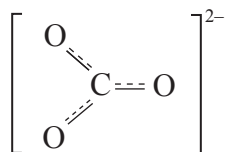
Delokallaşan π -baglanyşyk. Karbonat CO_3^{2-} ionyndaky himiki baglanyşyga seredip geçeliň. Bu ionyň üçburçlaýyn gurluşy bar. Uglerod atomy sp^2 -gibrid orbitallaryň hasabyna 120° burç astynda tekizlikde ýatan üç sany π -baglanyşygy döredýär. Uglerodyň dördünji elektrony π -baglanyşygy emele getirýär. Bir kislorod atomynyň walentleýin doýgunlaşmasy π -baglanyşygyň döremeginiň hasabyna, beýleki ikisiniňki bolsa, elektronyň birikmeginiň hasabyna gazanylýar. Şeýle ion



formula arkaly şekillendirilýär. Bu formulanyň kemçiligi onuň π -baglanyşyklarynyň lokallaşandygy we şunuň bilen şertlendirilýän C–O baglanyşyklaryň daşyndan göräýmäge deň däl ýalydygydyr. Bu bolsa, eksperimentden alnan maglumatlara çapraz gelýär. Şonuň üçin hem, walentli baglanyşyklar nazaryýetinde anionyň gurluşy bir çyzgy bilen däl-de, eýsem, üç sany deň bahaly çyzgylaryň toplумы arkaly şekillendirilýär:



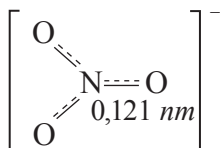
Ähli baglanyşyklaryň deň bahalylygy π -baglanyşygyň (π -elektron buludynyň) hem-de otrisatel zarýadyň kislorodyň ähli atomlaryna delokallaşandygyna şaýatlyk edýär. Onda delokallaşan π -elektron buludy punktir (üzük-üzük çyzyk) görnüşinde şekillendirip, bir çyzgy bilen oňsa bolýar:



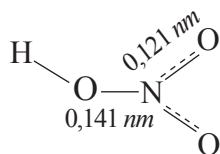
π -elektron buludynyň delokallaşmagynyň netijesinde C–O baglanyşygyň tertibi, takmynan, $1^{1/3}$ -e deňdir. O_3^{2-} ionyndaky baglanyşygyň uzynlygy $d_{\text{CO}} = 0,129 \text{ nm}$

we ýekeleýin $d_{C-O}=0,143 \text{ nm}$ hem-de ikileýin $d_{C=O}=0,122 \text{ nm}$ baglanyşyklaryň uzynlyklarynyň aralyk ýagdaýyny eýeleýär.

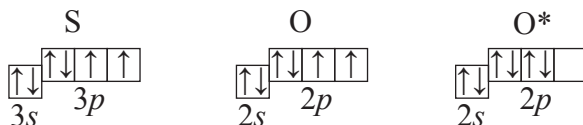
Şeýle pikir ýöretmeleri dowam etdirip, NO_3^- ionynda zarýadlaryň we π -baglanyşyklarynyň lokallaşmagynyň netijesinde kislorodyň üç atomynyň hem-deň bahalydygyny hem-de $d_{\text{NO}}=0,121 \text{ nm}$ -e deňdigini görkezýäris:



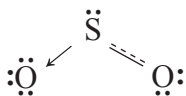
Azot kislotasynyň HNO_3 molekulasynda bolsa, NO baglanyşyklaryň biri ýekeleýin $d_{\text{NO}}=0,141 \text{ nm}$, beýleki ikisi – ikileýin $d_{\text{NO}}=0,121 \text{ nm}$ baglanyşyklara golaý bolýar:



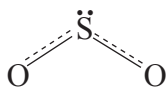
Kükürdiň (IV) oksidiniň SO_2 molekulasynda baglanyşygyň döremegini aşakdaky ýaly düşündirip bolar. Kükürt atomynda iki sany jübüt bolmadyk elektron bar. Olaryň hasabyna kislorodyň bir O atomy birleşýär:



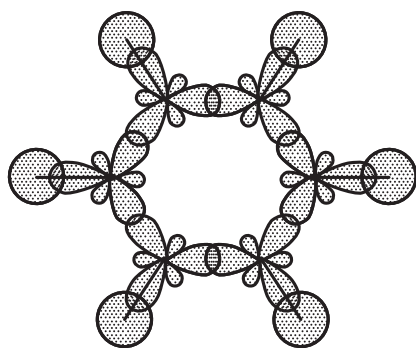
Kislorodyň ikinji O* atomy kükürt atomyna donor-akseptor baglanyşygyň (ol peýkamjagaz arkaly görkezildi) hasabyna birleşýär:



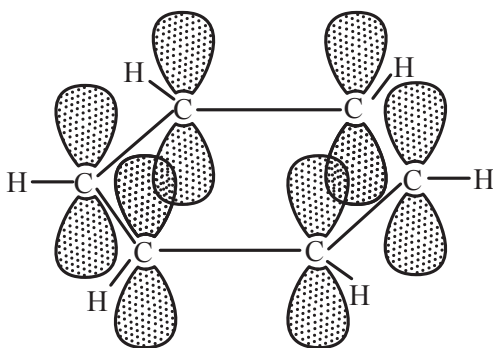
Kükürdiň (IV) oksidiniň SO_2 molekulasynda kislorod atomlarynyň ikisiniň hem-deň bahaly bolýandygy sebäpli, molekulanyň häsiýetlerini delokallaşan baglanyşyklary bolan gurluşly formulasy gowy görkezýär:



Delokallaşan π -baglanyşyklary bolan sistemanyň mysaly hökmünde benzolyň C_6H_6 molekulasynda seredip geçeliň. Ol tekiz ýatan (ýasy) altyburçlugyň formasyna

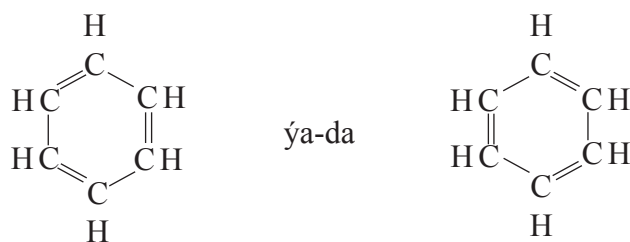


2.11-nji surat. Benzolyň molekulasyndaky σ -baglanyşyklar

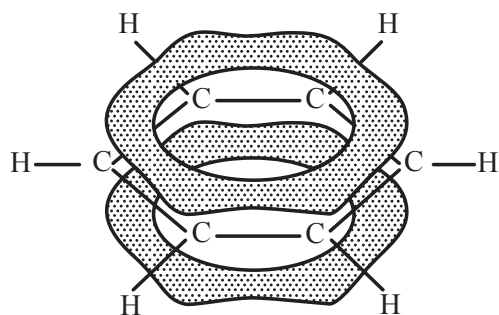


2.12-nji surat. Benzolyň molekulasyndaky p -elektron bulutlaryň ýerleşşi

eýedir we halkadaky alty sany uglerod atomlarynyň her birine sp^2 -gibridleşen we walentli burçlary 120° bolan üç sany σ -baglanyşyklary bolan atomlar hökmünde seredip bolýar (2.11-nji surat). Bu σ -baglanyşyklaryň üçüsiniň (iki sany C–C we bir C–H) döremegine uglerod atomlarynyň her biri dört sany walentli elektronlaryndan üçüsini harçlaýar, ähli uglerod atomlarynyň galan alty elektronlar p -orbitallarda, her bir uglerod atomyna bir elektrondan ýetirilip, ýerleşýärler. Her bir uglerod atomynyň dördünji elektron buludy benzol halkasynyň tekizligine perpendikulýar ýagdaýda oriýentirlenýärler (2.12-nji surat). Şeýle goňşy duran p -elektron bulutlarynyň ikisi uglerod atomlarynyň arasynda π -baglanyşygyny emele getirip, örtülişip bilýärler. Şunlukda, p_z -elektron bulutlarynyň her biri, deň ähtimallyk derejesinde, ondan sag tarapdaky p_z -bulut bilen, çep tarapda ýerleşýän p_z -bulut bilen hem utgaşyp bilýär:

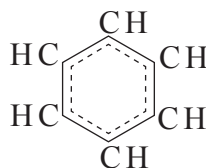


Diýmek, gezekli-gezegine, bir uglerod atomy bilen, soňra beýleki uglerod atomy bilen baglanyşyk ýüze çykýar diýlip hasaplamak bolýar. Tutuşlygyna, munuň özi benzol halkasynyň uglerod atomlarynyň ählisine-de degişli, üç sany elektron jübütleri tarapyndan döredilen bitewi baglanyşygyň emele gelmegine getirýär. Elektron dykzlygynyň ýokary konsentrasiýasynyň π -baglanyşyklaryň tekizliginiň iki gapdalynda ýerleşen iki oblasty emele gelýär (2.13-nji surat). Şunlukda, uglerod atomlarynyň hemmesi deň bahaly bolýarlar, diýmek, şuna meňzeş sistema, kesgitli uglerod atomlarynyň arasynda üç sany lokallaşan ikileýin baglany-



2.13-nji surat. Benzolyň molekulasyndaky π -baglanyşyklar

şykly sistema garanda, has durnukly bolýar. Şeýlelikde, benzolyň molekulasynda benzol halkasynyň tekizliginde ýatan σ -baglanyşyklar lokallaşýarlar, halkanyň tekizligine perpendikulýar ýerleşen π -baglanyşyklar bolsa, lokallaşmaýarlar:



Benzolyň molekulasyndaky delokallaşan baglanyşyk atomlaryň arasyndaky baglanyşygyň tertibiniň ýokarlanmagyny we ýadroara aralygyň gysgalmagyny şertlendirýär, ýagny C_6H_6 benzoldaky $d_{CC}=0,139 \text{ nm}$ bolanda, $d_{C-C}=0,1543 \text{ nm}$, $d_{C=C}$ bolsa, $0,1353 \text{ nm}$ -e barabardyr.

Seredilip geçilen material himiki baglanyşygyň bir H_2^+ ýa-da iki elektronyň kömegi bilen amala aşyrylyp bilinjekdigini, iki (H_2^+ , H_2) ýa-da ondan hem köp sany atomlary (CO_3^{2-} , C_6H_6) gurşap alyp biljekdigini görkezýär. Munuň özi walentligi iki merkezli baglanyşyklaryň sany hökmünde kabul edilen düşüňjäniň hemme zady öz içine alyp bilmeyändigini barada habar berýär. Eger-de atom n sany atom bilen gurşalyp alnan bolsa, onda bu ýagdaý onuň n sany iki merkezli baglanyşyklary emele getirýändigini aňlatmaýar.

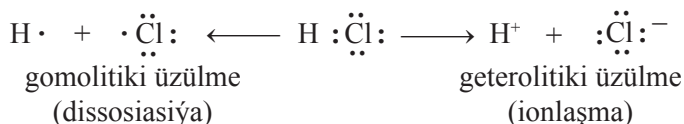
Soňky döwürlerde walentlilik baradaky düşüňje örän çylşyrymlaşdy we häzire çenli atomlaryň himiki baglanyşygy emele getirme ukybyna mukdar taýdan baha bermeklige ýeke-täk çemeleşme ýok.

Baglanyşygyň polýarlygy. Dürli elementleriň tomlarynyň arasyndaky baglanyşygyň köp ýa-da az derejede hemişe polýardygy, munuň bolsa, atomlaryň elektrootrisatelligi bilen şertlendirilýändigini belläp geçipdik. Şeýlelikde, baglanyşdyrýan elektron buludynyň süýşme derejesi (polýarlaşmagy) boýunça baglanyşyk *polýar däl*, *polýar we ion baglanyşygy* görnüşinde bolup biler. Polýar däl we ion baglanyşyklary polýar baglanyşygyň gyra çetki ýagdaýlary bolup durýarlar. Ion we kowalent baglanyşykly birleşmeler polýar kowalent baglanyşykly birleşmelere garanda has seýrek duş gelýärler.

Baglanyşygyň polýarlaşmaklygy. Molekulalaryň reaksiýa girme ukybyna häsiýetnama bermek üçin diňe bir elektron dykzyzlygynyň ilkibaşdaky paýlanylyşyny däl-de, eýsem, onuň polýarlaşyp bilijiliginiň (polýarlaşmaklygynyň) üýtgemeginiň mümkinçiliklerini bilmeklik örän wajypdyr. Polýarlaşmaklyk molekulanyň daşky elektrik meýdanynyň täsiriniň netijesinde polýar (ýa-da öňkünden-de has polýar)

bolup bilijilik ukybyny häsiýetlendirýär. Elektrik meýdanynyň her bir atom ýa-da molekula bilen öz gezeginde baglanyşykly bolýandygy sebäpli, molekula beýleki molekulalaryň, aýdaly, reaksiýa bilelikde gatnaşýan molekulanyň täsir etmeginde hem birleşme polýarlaşmaly.

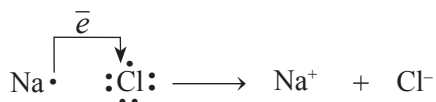
Polýarlaşmagyň netijesinde baglaşdyryjy elektron jübütiniň atomlaryň birine geçmegi we otrisatel we položitel ionlaryň döremegi bilen baglanyşygyň doly üzmeginiň bolup geçmegi mümkindir. Baglanyşygyň dürli atly ionlaryň döremegi bilen asimmetriki (simmetriki däl) üzmegine *geterolitiki üzülmä* diýilýär:



Geterolitiki üzülmä molekulanyň atoma we radikala dargamagyndaky bozulmasyndan tapawutlanýar. Baglanyşyk bozulanda, baglaşdyryjy elektron jübüti dargayar we proses *gomolitiki üzülmä* diýlip atlandyrylýar. Aýdylanlara laýyklykda, *dissosiasiya* prosesini we *ionlaşma* prosesini tapawutlandyrmaly. HCl üçin, birinji proses ol termiki ýagdaýda atomlara darganda, ikinji proses bolsa, ol erginde ionlara darganda bolup geçýär.

§ 2.4. Ion baglanyşygy

Görşümüz ýaly, islendik atom üçin inert gazynyň durnukly konfigurasiýasynyň dürli usullar arkaly emele getirip bolýar. Olaryň biri elektronlaryň geçirilmegi: elementleriň biriniň atomlary elektronlaryny berýärler, elektronlar bolsa, beýleki elementiň atomlaryna geçýärler. Berlen ýagdaýda bu atomlaryň arasynda ion (*elektrowalent, geteropolýar*) baglanyşyk emele gelýär:



Elektronyny beren atom položitel iona (*kationa*), elektrony kabul eden atom bolsa, otrisatel iona (*aniona*) öwrülýär. Ýokarda getirilen mysalda emele gelen natriniň iony neonyň elektron konfigurasiýasyna, hloruň iony bolsa, argonyň konfigurasiýasyna eýe bolýar (olaryň ikisiniň hem daşky elektron gatlagynda 8 elektron bar).

Ion baglanyşygyň tebigatyny, ion birleşmeleriniň gurluşlaryny we häsiýetlerini ionlaryň elektrostatiği özaratäsirleşmesi bilen düşündirip bolýar, ýagny dürli atly ionlaryň arasyndaky baglanyşyk elektrostatiği özaratäsirleşmäniň hasabyna amala

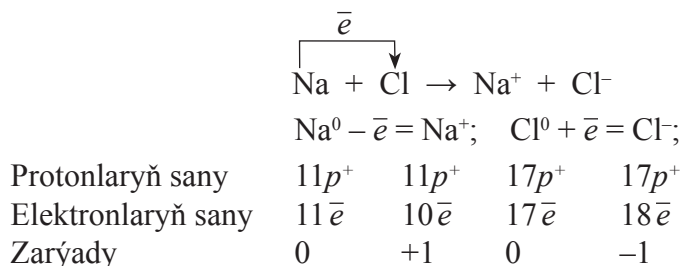
aşýar. Hem položitel, hem otrisatel ionlaryň elektrik meýdanlarynyň birmeňzeşdigi we ähli ugurlarda simmetriki gönükdirilendigi sebäpli, geteropolýar baglanyşygyň giňişlikde bellibir kesgitli ugry bolmaýar.

Elementleriň ýönekeý ionlary emele getirip bilijilik ukyby olaryň atomlarynyň elektron gurluşy bilen şertlendirilýär. Bu ukyba ionlaşma energiýasynyň ululygy we atomlaryň elektrona bolan srodstwosy (ýakynlygy) arkaly baha berip bolýar. Pes ionlaşma energiýaly elementleriň aşgar we aşgar-ýer metallarynyň kationlarynyň beýlekilere garanda ýeňil emele getirýändigleri düşnükli. Beýleki elementleriň kationlarynyň adaty himiki öwrülişikleriň şertlerinde emele gelmeginiň ähtimallygy pesrâkdir, çünki munuň özi atomlaryň ionlaşmagyna köp energiýanyň sarp edilmegi bilen baglanyşykly bolup durýar.

Ýönekeý anionlary VII toparyň *p*-elementleri elektrona bolan ýokary srodstwosynyň barlygy sebäpli, aňsatlyk bilen emele getirýärler. Kislorod, kükürt, uglerod atomlaryna, käbir beýleki elementlere bir elektronyň birleşmegi energiýanyň bölünip çykmagy bilen bilelikde geçýär. Erkin köp zarýadly ýönekeý anionlaryň emele gelmegi bilen bilelikdäki indiki elektronlaryň birikmesi bolup geçmeýär.

Şonuň üçin hem, ýönekeý ionlardan düzülen birleşmeler köpsanly däl. Olar beýlekilere garanda, aşgar we aşgar-ýer metallaryň galogenler bilen birleşenlerinde aňsat emele gelýärler.

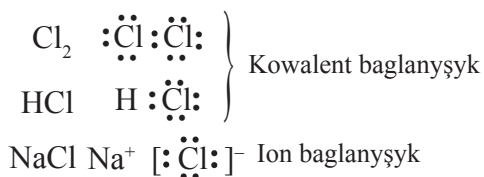
Ion baglanyşygy, esasan, elektrootrisatelligi has tapawutly bolan atomlaryň arasynda emele gelýär, ýagny periodiki sistemanyň başyndaky nusgawy metallar periodlaryň soňundaky nusgawy metal däller bilen birleşende şeýle bolýar. Meselem, nahar duzy NaCl emele gelşini derňäp görelin. Natriniň elektrootrisatelligi 0,9, hloruňky bolsa 3,0 deň. Şonuň üçin hem, olaryň arasyndaky baglanyşygy emele getirýän elektron jübütleri elektrootrisatelligi ýokary bolan elemente, ýagny hlora tarap has golaý süýşüp, atomyň sferasyna girýär. Şunlukda, natriniň bir elektrony, onuň sferasyndan çykyp, hloruň sferasyna girýär we natriý položitel (+), hlor bolsa, otrisatel (−) zarýadlanýarlar:



Şeýlelikde, položitel zarýadly Na^+ iony bilen, otrisatel zarýadly Cl^- ionynyň arasyndaky elektrostatiği çekiş güýçleri döräp, olary baglanyşdyrýarlar. Ionlaryň

arasyndaky elektrostatiği güýçleriň hasabyna emele gelýän baglanyşyga *ion baglanyşygy* diýilýär.

Şeýle baglanyşykly molekulalara – birleşmelere *geteropolýar* ýa-da *ion birleşmeler* diýilýär. Bu birleşmeler ýokary temperaturada ereýärler we gaýnaýarlar. Meselem, geteropolýar birleşme bolan natriý hloridiniň NaCl ereme temperaturasy 800 °C, gaýnama temperaturasy bolsa, – 1454 °C-dyr. Ion we kowalent baglanyşyklary emele getirýän elektron jübütleriniň ýerleşişlerini şeýle deňeşdirme arkaly görkezmek bolýar:



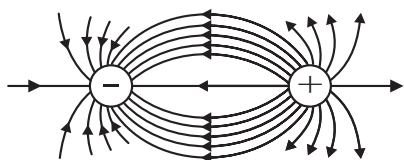
Geteropolýar baglanyşyk hakyky çyn himiki baglanyşyk däl, çünki gapma-garşylykly zarýadlanan ionlar biri-birlerine görä hemişelik fiksirlenen (berkidilen) ýagdaýda durmaýarlar. Şeýle görnüşdäki baglanyşyk diňe kristallarda bolýar (dogrusy, soňky döwürde spektral maglumatlaryň esasynda bu hem mümkinlige sezewar edilýär). Şonuň üçin hem, ion baglanyşyk däl-de «özara ion täsirleşmesi» diýilse, dogry bolardy.

Ion birleşmelerini tapawutlandyryýan aýratynlyklar olaryň reaksiýalarynyň mgnowen (bir pursatda) geçmegi, ionlaryň suwly erginlerdäki dissosiasiasy we solwatasiasy, ýokary ereme we gaýnama temperaturalary, polýar eredijilerdäki ereýjiligi, erginleriň hem-de rasplawlaryň elektrik geçirijiligi bolup durýar.

Adatça, geteropolýar baglanyşygy öz aralarynda Mendeleýewiň tablisasynyň periodlarynyň başyndaky we ahyryndaky elementler emele getirýärler. Bu ýagdaý dürli atomlaryň öz orbitasyna elektronlary kabul edip bilijiliginiň dürli derejededigini bilen düşündirilýär. Daşky orbitasynda ýedi elektrony bolan ýedinji toparyň elementleri doly oktet ýetmeýän bir elektrony aňsatlyk bilen kabul edýärler. Birinji toparyň elementleriniň daşky orbitasynda bary-ýogy ýekeje elektron bar, ol bolsa, ýenillik bilen ýedinji toparyň elementlerine berilýär.

Şeýlelikde, oň hem bellenilip geçilişi ýaly, geteropolýar baglanyşyk elektrootrisatellikleri güýçli tapawutlanýan atomlaryň arasynda ýüze çykýar (Na–Cl, K–OH).

Ion baglanyşygynyň gönükdirilen dälligi we doýgunsyzlygy. Ionlaryň elektrik zarýadlary olaryň dartylmagyny hem-de iteklenilmegini şertlendirýärler we tutuşlygyna birleşmäniň stehiometriki düzümini kesgitleýärler. Ionlary güýç meýdanlary giňişlikde ähli ugurlarda deňölçepli paýlanan zarýadlandyrylan şarlar hökmünde göz önüne getirip bolýar. Şonuň üçin hem, ionlaryň her biri gap-



2.14-nji surat.

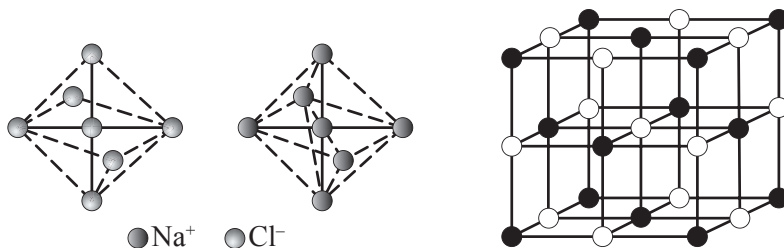
Iki sany dürli atly ionlaryň elektrik güýç meýdanlarynyň paýlanylyşy

ma-garşylykly alamatly ionlary islendik ugurda özüne çekip bilýär. Başgaça aýdylanda, kowalent baglanyşykdan tapawutlylykda ion baglanyşygy *gönükdirilen dälligi* bilen häsiýetlendirilýär.

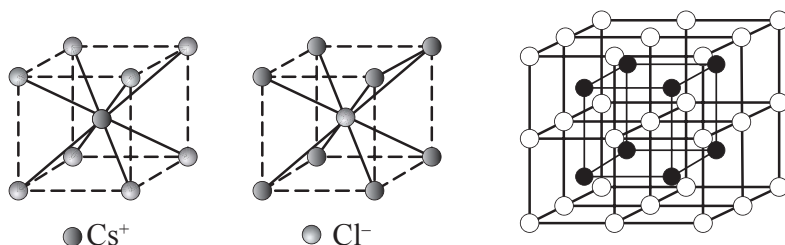
Gapma-garşylykly alamatly iki sany ionyň biri-birleri bilen özaratäsirleşmesiniň olaryň güýç meýdanlarynyň özara doly kompensasiýasyna (öwezleriniň dolmagyna) getirip bilmeýändigini düşüňklidir (2.14-nji surat). Şeýlelikde, olarda beýleki ugurlar boýunça hem gapma-garşylykly alamatly ionlary özüne çekmek ukyby saklanyp galýar. Diýmek, kowalent baglanyşykdan tapawutlylykda, ion baglanyşygy doýgunsyzlygy bilen hem häsiýetlendirilýär.

Ion birleşmeleriniň gurluşy. Ion baglanyşygynyň gönükdirilen dälligi we doýgunsyzlygy sebäpli, onuň her bir ionynyň daş-töweregi gapma-garşylykly alamatly ionlaryň maksimal sany bilen gurşalyp alnanda energiýa taýdan has amatly bolýar. Emma bir atly ionlaryň biri-birlerini iteklemekleri zerarly, sistemanyň durnuklylygy diňe ionlaryň kesgitli özara koordinasiýasynyň netijesinde gazanylýar.

Kowalent baglanyşykdan tapawutlylykda «arassa» ion birleşmelerinde koordinasiýa sany elementleriň elektron gurluşynyň spesifikasiýasyna (aýratynlygyna) bagly bolman, eýsem, ionlaryň ölçegleriniň gatnaşygy bilen kesgitlenilýär. Meselem, ion radiuslarynyň $0,41 \div 0,73 \text{ nm}$ çäklerinde ionlaryň oktaedriki koordinasiýasy $0,73 \div 1,37$ gatnaşyklarda kubiki koordinasiýasy we ş.m. bolýar. Meselem, radius bahalarynyň gatnaşygy 0,54 bolan Na^+ ($r_{\text{Na}^+} = 0,098 \text{ nm}$) we Cl^- ($r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ nm}$) ionlary özaratäsirleşenlerinde oktaedriki koordinasiýa ýüze çykýar (2.15-nji surat). Ionlaryň şuna meňzeş özara koordinasiýasy natriý hloridiniň ýönekeý kubiki kristallik gözenegi emele gelende gazanylýar (2.16-njy surat). Seziý Cs^+ ($r_{\text{Cs}^+} = 0,165 \text{ nm}$) we hlor Cl^- ($r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ nm}$) ionlarynyň radiuslarynyň gatnaşygy 0,91, bu bolsa kubiki koordinasiýa laýyk gelýär (2.15-nji sur. ser.). Seziý hloridiniň kubiki göwrümleýin sentrirlenen gözenegi emele gelýär.



2.15-nji surat. Na^+ we Cl^- ionlarynyň özara koordinasiýasy we NaCl kristallarynyň gurluşy



2.16-njy surat. Cs^+ we Cl^- ionlarynyň özara koordinasiýasy we CsCl kristallarynyň gurluşy

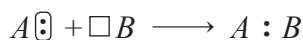
§ 2.5. Donor-akseptor baglanyşygy

Himiki baglanyşygyň emele gelmegi diňe bir kowalent baglanyşygyň usulyndaky ýaly däl-de, ýagny baglanyşygyň emele gelmegine atomlaryň her biri elektronlarynyň deň sany bilen gatnaşman, eýsem, atomlaryň baglanyşyk emele gelmegi üçin berýän elektronlarynyň sany deň bolman ýa-da atomlaryň haýsy hem bolsa diňe biriniň elektronlarynyň gatnaşmagynda hem bolup biler.

Azotyň, kislorodyň, galogenleriň atomlary we beýleki atomlaryň käbiri, olary gurşap alýan daşky gatlagyň kowalent baglanyşyklary döretmäge gatnaşmasalarda öz kowalent birleşmelerinde doldurylan oktetlere eýe bolýarlar. Bu elektronlar *bölünmedik elektron jübütlerini* (n -elektronlary) emele getirýärler:



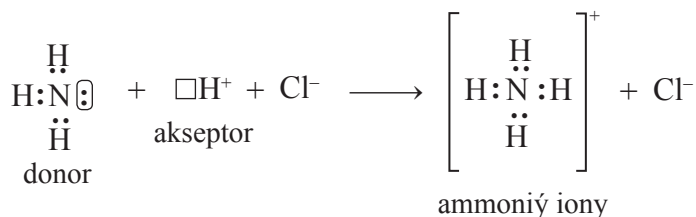
Bölünmedik elektron jübütleri bolan atomlar (meselem, A) oktet (dublet) emele gelmegine iki elektrony ýetmeýän boş orbitaly kwant öýjügi bolan proton ýa-da beýleki atom (B atom) bilen özaratäsirleşip, bölünmedik elektron jübüti baglanyşýan iki atom üçin hem umumy baglanyşygyň aýratyn bir görnüşini bolan täze kowalent baglanyşyk döreýär:



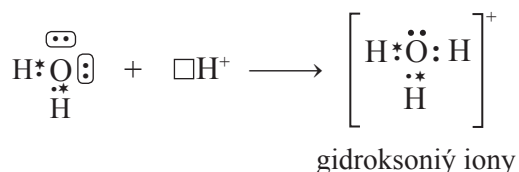
Şunlukda, elektronlaryny berýän A atom (onuň bölünmedik elektron jübütleri bolmaly) *donor* diýlip atlandyrylýar. Bölünmedik elektron jübütini öz boş orbitalyna kabul edýän atoma bolsa, *akseptor* diýilýär. Meselem, ammiagyň kislota bilen reaksiýasy, aslyýetinde, kislotanyň berýän protonynyň azot atomynyň bölünmedik elektron jübütine birikmeginden ybarat bolup durýar.

Baglanyşygyň atomlaryň biriniň bölünmedik elektron jübütiniň hasabyna döreýän şeýle görnüşine *donor-akseptor* ýa-da *koordinasiýa baglanyşygy* diýilýär (köplenç, *dipolýar baglanyşyk* diýlen termin (adalga) hem ulanylýar). Donor-ak-

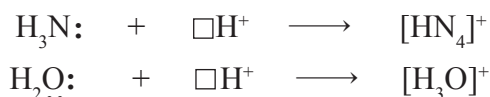
septor baglanyşygyň döreýşine ammoniý ionynyň $[\text{NH}_4]^+$ emele gelşine nusgawy mysal hökmünde seredip geçeliň. Azot V toparyň elementi bolanlygy sebäpli, onuň 5 sany walentli ($2s^2 2p^3$), baglanyşyk emele getirýän elektronlary bar. Olaryň üçüsi wodorod atomlary bilen kowalent baglanyşygyny emele getirmäge harçlanýlar, bir jübüt elektrony ulanylman galýar. Şol bölünmedik elektron jübüti hem wodorod ionynyň H^+ (protonyň) boş kwant öýjükli orbitaly bilen donor-akseptor baglanyşygyny döretmäge gatnaşýar:



Emele gelen kowalent baglanyşyk molekuladaky beýleki baglanyşyklardan diňe döreýiş usuly bilen tapawutlanýar, fiziki we himiki häsiýetleri boýunça bolsa, identiki birmeňzeşdirler. Meselem, ammoniý ionyndaky dört sany kowalent baglanyşygyň haýsysynyň azot atomynyň bölünmedik elektron jübütiniň hasabyna emele gelendigini kesgitlemek mümkin däl. Şunuň ýaly baglanyşygy H_3O^+ gidroksoniý ionynyň (gidratlaşan wodorod kationynyň) döreýşinde hem görüp bileris.



Koordinasiýa baglanyşygy dörände donor atomynyň iki elektrony eýýäm deň derejede iki atoma hem degişli bolýar, bu bolsa donor atomynyň bir elektronyny ýitireni bilen deňgüýçlidir, diýmek, donor atomy položitel zarýada eýe bolýar:



Başgaça ammoniý $[\text{NH}_4]^+$ we gidroksoniý H_3O^+ ionlarynyň emele gelşini aşakdaky ýaly görkezmek bolar:



Molekulalaryň donor-akseptor özaratäsirleşmesi. Bellenilip geçilişi ýaly, eger-de molekulalaryň biriniň elektron jübütleri, beýlekisiniň bolsa, boş orbitaly bolanda, olaryň arasynda donor-akseptor täsirleşmesi bolup biler. Bu täsirleşme himiki reaksiýalaryň aglabasynyň ilkinji aktynda ýüze çykýar, katalitiki prosesleriň

esasyny tutýar, erginlerdäki molekulalaryň we ionlaryň solwatasiýasyny şertlendirýär, täze birleşmeleriň köpüsiniň emele gelmegine getirip bilýär.

Meselem, BF_3 we H_3N molekulalarynyň donor-akseptor täsirleşmesiniň hasabynda düzümi $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ bolan birleşme (molekulalara kompleks) emele gelýär.

Şunlukda, BF_3 birleşmesindäki boş orbitaly bolan položitel polýarlaşan bor atomy akseptor hökmünde çykyş edýär. Ammiak H_3N molekulasyndaky baglanyşdyрмаýan elektron jübüti bolan otrisatel polýarlaşan azot atomy bolsa, donor hökmünde çykyş edýär.

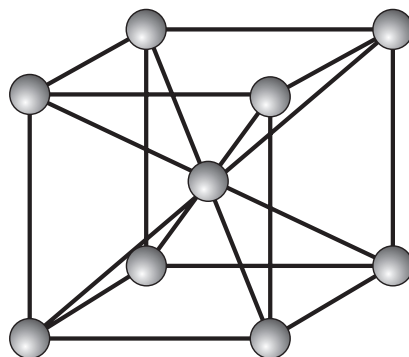
Molekulaara, donor-akseptor täsirleşme energiýasy 6 kJ/mol -dan, 12 kJ/mol -a çenli giň çäklerde bolýar, bu bolsa, Wan-der-Waals özaratäsirleşmegiň $200 \div 250 \text{ kJ/mol}$ -a çenli energiýasyna adaty atomara kowalent baglanyşyklaryň energiýasy bilen deňeşdirerlik ululyga golaýdyr.

§ 2.6. Metal baglanyşygy

Bize mälim bolan hemme elementleriň 80%-den gowragy metallara degişlidir. Metallaryň köpüsi daşky energetiki derejesinde az sanda elektron saklaýarlar. Olaryň 16-sy bir, 58-i iki, 4 element bolsa, 3 elektron saklaýarlar. Ondan başga-da, Ge, Sn, Pb atomlary 4 elektron, Sb, Bi 5 elektron, Po 6 elektron saklaýar. Ýöne, soňkular nusgawy metallaryň hataryna girmeyärler.

Metallardaky himiki baglanyşygyň tebigaty baradaky düýpli maglumatlary olaryň kowalent we ion birleşmeleri bilen deňeşdirilendäki, olara mahsus bolan iki sany aýratynlyklaryň esasynda alyp bolar. Metallar, birinjiden, beýleki maddalardan özleriniň ýokary elektrik geçirijiligi we ýylylyk geçirijiligi bilen tapawutlanýarlar, ikinjiden, adaty şertlerde atomlary ýokary koordinasiýa sanly (simapdan başgasy) kristalliki maddalardyr (meselem, 2.17-nji suratda). Mundan başga-da, olar ýokary ereme temperaturalara we süýnmeklik ukyby ýaly häsiýetlere eýedirler. Metallaryň şu aýratynlyklary olarda himiki baglanyşygyň aýratyn bir görnüşiniň, metal baglanyşygyň bolmagy bilen düşündirilýär.

Metallaryň birinji mahsus häsiýetinden iň bolman-da elektronlaryň bir bölegi metal tok-gasynyň tutuş göwrümi boýunça hereket edip bilýändigini gelip çykýar. Beýleki bir tarapdan, metallaryň kristalliki gurluşynyň bolmagyndan olaryň atomlarynyň biri-birleri bilen lokallaşan iki elektronly baglanyşyklar bilen baglanyşmandyklary gelip çykýar, çünki atomyň walent



2.17-nji surat. Litiniň kristalynda atomlaryň ýerleşşi

elektronlarynyň sany onuň ähli goňşy atomlary bilen şuna meňzeş baglanyşyklary emele getirmäge ýeterlik däl.

Meselem, litiý kubiki göwrümleýin sentrirlenen gözenekde kristallaşýar we kristalda onuň atomlarynyň her biriniň sekiz golaý duran goňşusy bardyr (2.17-nji surat).

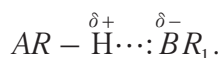
Şuna meňzeş gurluşda iki elektronly baglanyşyklary emele getirmek üçin litiniň atomy sekiz elektron beräýmeli ýaly, emma mümkin däl, çünki onuň bary-ýogy ýekeje walentli elektrony bardyr.

Metallaryň himiki baglanyşygynyň we mahsusy aýratynlyklarynyň tebigatyny litiniň mysalynda aşakdaky ýaly düşündirse bolar. Litiniň kristalynda goňşy atomlaryň orbitallary örtülýärler. Atomlaryň her biri baglanyşyk üçin dört sany walent orbitalyny we bary-ýogy bir walent elektronyny berýärler. Diýmek, metalyň kristalynda elektronlaryň sany orbitallaryň sanyndan has az. Şonuň üçin hem, elektronlar bir orbitaldan beýleki orbitala geçip bilýärler. Şunlukda, elektronlar metalyň kristalyň ähli atomlarynyň arasyndaky baglanyşygyň emele gelmegine gatnaşýarlar. Üstesine-de, metallaryň daşky elektron gatlagynda az elektron bolýandygy sebäpli, olaryň ionlaşmak energiýalary hem pes bolýarlar walent elektronlary atomda gowşak saklanýarlar, ýagny tutuş kristal boýunça ýeňillik bilen ondan-oňa göçýärler. Metallaryň atomyndan elektrony aýryp iona öwürmek hem aňsat bolýar. Haçanda metallaryň atomlary biri-birine ýakynlaşanlarynda we kristalliki gözenegi emele getirenlerinde, goňşy atomlaryň walentli orbitallary bir-birlerini ýapyp, elektronlar bolsa bir orbitaldan beýleki orbitala erkin geçip, kristaldaky hemme atomlary bir-biri bilen baglanyşdyrýarlar. Şunuň ýaly bolanda, kristallik gözenegiň burçunda metallyň zarýadly bölegi, gözenegiň aralygynda elektronlar erkin hereket edýärler we kristaldaky hemme ýadrolaryň daşyndan aýlanýarlar, ýagny olar «umumylaşan» elektronlar bolup, olara «elektron gazy» hem diýilýär. Şeýle baglanyşyklara *metal baglanyşygy* diýilýär. Kristallik gözenekde bolsa 8-den 12-ä çenli atomlar bolup, şol 8 ýa-da 12 atomy «elektron gazlary» birleşdirýärler. Şu teoriýanyň esasy XX asyryň 20-nji ýyllarynda W. Pauli goýýar. Şeýle baglanyşyk metallar gaty we suwuk ýagdaýlarynda bolýarlar. Olar ýokary temperaturada gaz halyna geçenlerinde olaryň molekulalarynda kowalent baglanyşygy bolýar, ýöne metallaryň kristal halyna bolandaky baglanyşygy, onuň gaz halyndakysyndan has berk bolýar. Metal baglanyşygynyň kä halatlarda (gaz halynda) kowalent baglanyşygyna meňzeşligi hem bolýar. Ýöne kowalent baglanyşykda baglanyşyk döredýän elektronlar birleşýän atomlara juda ýakyn ýerleşip, olardan aýrylyp gitmeýärler, metal baglanyşygynda bolsa, elektronlar erkin hereket edýärler. Erkin elektronlaryň kristal boýunça hereket etmäge bolan mümkinçiligi metalyň elektrik geçirijiligini hem kesgitleýär. Şonuň üçin hem, metallar we olaryň splawlary ýylylygy, elektrik toguny gowy geçirip, özleri hem maýyşgak bolýarlar. Kowalent baglanyşykly maddalar, tersine, elektrik we ýylylyk geçirijiligi pes, özleri hem port bolýarlar.

Şeýlelikde, kowalent we ion birleşmelerden tapawutlylykda metallarda sanlary köp bolmadyk elektronlar bir wagtda köpsanly atom ýadrolaryny baglanyşdyrýarlar, elektronlaryň özleri bolsa, metalda hereket edip bilýärler. Başgaça aýdylanda, metallarda güýçli delokallaşan himiki baglanyşyk bolýar. Teoriýalaryň birine laýyklykda, metala biri-birleri bilen kollektiwleşdirilen elektronlar (elektron gazy) arkaly baglanyşan položitel zarýadlanan ionlardan ybarat bolan dykyz gaplanan gurluş hökmünde garalýar.

§ 2.7. Wodorod baglanyşygy

Köpsanly eksperimental maglumatlar wodorod atomynyň birwagtda beýleki (dürli molekulalaryň ýada şol bir molekulanyň düzümine girýän) iki atom bilen birleşmäge ukybynyň bardygyna şaýatlyk edýär:



Adatça, wodorod atomlary biri (*A*) bilen (kowalent baglanyşygyň hasabyna) beýleki (*B*) atoma garanda has baglanyşýar. Bu gowşak baglanyşyk *wodorod baglanyşygy* diýlip atlandyrylýar. Ol, adatça, üç sany nokat ... arkaly belgilenilýär we özüniň mahsusy häsiýeti boýunça elektrostatiği tebigaty bardyr.

Wodorod baglanyşygynyň bolmagy hem käbir atomlaryň bölünmedik elektron jübütiniň barlygyna borçludyr. Ol bölünmedik (ulanylmadyk) elektron jübüti bolan elektrootrisatel (O, N, F, seýrek halatlarda Cl, Br, S) atomlary özünde saklaýan molekulalar bilen aktiw (işjeň) wodorod atomlary bolan molekulalaryň arasynda döreýär. *Işjeň wodorod atomlary* diýlip beýleki atom bilen güýçli polýar kowalent baglanyşygy bolan wodorod atomlaryna aýdylýar. Wodorodyň bu atomlary elektrona bolan ýakynlygy ýüze çykarýarlar, onuň hasabyna bolsa, bölünmedik elektron jübüti bolan atom bilen goşmaça baglanyşyk emele getirýärler:



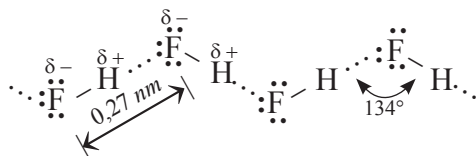
Munuň sebäbi položitel polýarlaşan wodorod atomynyň beýleki atomlara garanda juda kiçi ölçegine hem-de onuň otirisatel polýarlaşan (onuň bilen kowalent görnüşde baglanyşmadyk) goňşy atomyň daşky elektron gatlagyna çuňňur aralaşyp bilijilik ukybyna esaslanýar. Şol sebäpli hem, wodorod baglanyşygy dörände, elektrostatiği özaratäsirleşme bilen bilelikde donor-akseptor täsirleşme hem ýüze çykýar. Proton örän gowşak ekranirlenýär we netijede, beýleki atomlaryň bölünmedik elektron jübütlerine juda golaý barýar. Şunlukda, ýüze çykýan elektrostatiği çekişmegiň energiýasy öňki baglanyşygyň energiýasyna deňräk bolýar we şonuň

üçin hem, protonyň bir elektrootrisatel atomdan beýleki elektrootrisatel atoma geçmeginiň energetiki barýeri şeýle bir beýik bolanok:

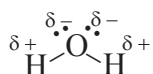


Wodorod baglanyşygyň energiýasy $8 \div 40 \text{ kJ/mol}$ -a deň bolup, Wan-der-Waals täsirleşmesiniň energiýasyndan uly bolýar we adatça, kowalent baglanyşygyna görä gowşak gelýär. Wodorod baglanyşygy has elektrootrisatel elementler: fluor ($25 \div 40 \text{ kJ/mol}$), kislorod ($13 \div 29 \text{ kJ/mol}$), azot ($8 \div 21 \text{ kJ/mol}$) we pes derejede hlor hem-de kükürt elementleri üçin mahsusdyr.

Wodorod baglanyşygy giňden ýaýrandyr we molekulalaryň assosiasiiýasynda, kristallaşma, ereme, gaýnama proseslerinde, kristallogidratlaryň emele gelmeginde, elektrolitiki dissosiasiiýada we beýleki möhüm fiziki-himiki proseslerde wajyp ähmiýete eýedir. Meselem, wodorodyň fluoridiniň HF molekulalary gaty, suwuk, hatda gaz halyna-da egrem-bugram zynjyr görnüşinde assosirlenýärler, bu bolsa, wodorod baglanyşygy bilen şertlendirilýär:



Suwuň molekulasy dört sany wodorod baglanyşygyny emele getirip bilýär, çünki onuň iki sany wodorod atomy we iki sany baglanyşdyрмаýan elektron jübüti bar:



Suwuň molekulasyň bu ukyby suwuň we buzuň gurluşyny şertlendirýär.

Belläp geçilişi ýaly, wodorod baglanyşygynyň energiýasy kowalent baglanyşygynyňkydan has pesdir (takmynan, $8 \div 40 \text{ kJ/mol}$), ýöne şonda-da ol birleşmeleriň himiki hem fiziki häsiýetlerini kesgitlemekde ähmiýeti uludyr. Wodorod baglanyşygy erginde garaşsyz bölekleriň, meselem, oksoniý (H_3O^+) kationynyň bolmagy üçin ýeterlik derejede berk bolup biler. Has gowşak wodorod baglanyşyklary assosirlenen sistemalaryň döremegine getirýär. Şeýle birleşmeleriň uçujylygynyň peselmegi, süýgeşikliginiň ýokarlanmagy we beýleki fiziki-himiki häsiýetleriniň üýtgemegi olarda wodorod baglanyşygynyň barlygy bilen düşündirilýär.

Wodorod baglanyşygy şol maddalaryň ereme, gaýnama temperaturalaryna, agregat ýagdaýlaryna täsir edýär. Meselem: metan CH_4 – gaz, metil spirti CH_3OH – suwuklyk. Olaryň ereýjiligine we eredijiligine (wodorod baglanyşykly maddalar bir-birlerinde gowy ereýärler, metil spirti, etil spirti, uksus kislotasy suwda gowy

ereýärler), kristallik gurluşlaryna, şepbeşikligine, dykzylygyna we beýleki häsiýetlerine täsir edýär. Wodorod baglanyşykly maddalaryň gaýnama temperaturalary, şeýle baglanyşygy bolmadyk maddalaryňkydan ýokary bolýar. Meselem, VI A we VII A toparýň elementleriniň (nusgawy metal dälleriň) wodorodly birleşmeleriniň gaýnamak temperaturalaryny deňeşdirip görelin:

VI A topar		VII A topar	
H ₂ O	373 K	HF	253 K
H ₂	213 K	HCl	189 K
H ₂	231 K	HBr	206 K
H ₂ I	217 K	HI	233 K

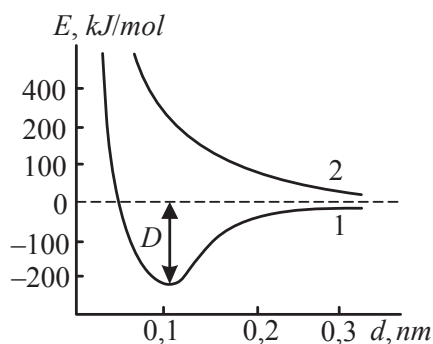
Suwuň H₂O, ftorowodorodyň HF gaýnama temperaturalarynyň beýlekileriň-kiden ýokarylygy, olarda wodorod baglanyşygyň barlygy bilen düşündirilýär.

Aýratyn berk içki molekulýar wodorod baglanyşyklar bar. Baglanyşygyň şeýle görnüşi molekulanyň gurluşynyň olaryň döremegine ýardam bermegi bilen ýüze çykýar. Bu ýagdaýda içki molekulýar wodorod baglanyşyklary mümkingadar molekulýar arabaglanyşyklary basyp ýatyýar; munuň özi toparlaryň adaty funksional häsiýetlerini, meselem, wodorodyň ionlaşma bolan ukyby üýtgedilip, maddalaryň himiki häsiýetlerinde ýüze çykarylýar.

Wodorod baglanyşygynyň organiki birleşmeleriň, polimerleriň, beloklaryň himiýasynda, aýratyn hem biohimiki proseslerde wajyp ähmiýeti bardyr. Wodorod baglanyşyklarynyň hasabyna beloklaryň ikilenji we üçülenji gurluşlary fiksirlenýär, nuklein kislotalarynyň ikileýin spirallarynda baglanyşyklar emele gelýärler we ş.m. Agzalan birleşmeleriň berkligi sebäpli, wodorod baglanyşyklary adaty temperaturada aňsatlyk bilen ýüze çykýarlar we ýeňillik bilen üzülýärler, bu bolsa biologiki prosesler üçin örän wajypdyr. Biohimiki öwrülişikleriň aglabasy üçin zerur bolan pes energiýalary, köplenç, wodorod baglanyşyklarynyň aýgytlaýjy ähmiýetini düşündirýär.

§ 2.8. Molekulýar orbitallar usuly

Himiki baglanyşyk diňe atomlar (iki we ondan hem köp) özara ýakynlaşanlarynda sistemanyň doly energiýasynyň (potensial we kinetiki energiýalarynyň jeminiň) peselýän halatynda emele gelýär. Molekulýar H₂⁺ iony üçin Şredingeriň deňlemesi boýunça elektronynyň energiýasyny we elektron dykzylygynyň paýlanylyşyny hasaplap bolýar. Molekuladaky elektron dykzylygynyň hasaplamalarynda ýadrolar hereketsiz ýagdaýda diýlip çaklanylýar. Şeýle ýagdaý elektronlaryň we ýadrolaryň massalarynyň arasyndaky tapawudyň uly bolandygy sebäpli adalatlydyr: eger-de ýadrolar biri-birlerine golaýlaşsalar, onda elektronlaryň dykzylyklarynyň paýlanylyşy olaryň täze



2.18-nji surat. Ýadroara uzaklyga baglylykda wodorodyň molekulýar ionynyň H_2^+ pes energetiki derejeleri

ýagdaýyna şol bada dogrulanýar, ýadrolaryň bolsa ýerleşşi elektronlaryň ýerlerini üýtgetmegine bagly bolmaýar. Ýadro aralyklarynyň dürli uzaklyklarynda sistemanyň energiýasyny hasaplap, sistemanyň energiýasynyň ýadroara uzaklygyna baglylygynyň grafigini gurýarys. Ýadrolaryň ýerleşşeri üýtgände, elektronýň energiýasy üýtgeýär, şonuň üçin molekulanyň energiýasy hem üýtgeýär. Diýmek, molekulanyň doly energiýasynyň üýtgeşini görkezýän egri çyzyklar (2.18-nji surat) elektronlaryň energiýasynyň ýadrolaryň aralaryndaky uzaklygyna baglylygyny şekillendirýärler.

2.18-nji suratda ýadrolaryň aralaryndaky uzaklygyna baglylykda energiýanyň molekulýar H_2^+ iondaky bolup biläýjek derejeleri getirildi. Absissa oky boýunça ýadrolaryň aralaryndaky uzaklyk, ordinata okunda bolsa, sistemanyň doly energiýasy goýuldy. Molekulýar H_2^+ ionyň esasy ýagdaýyna iň pes energetiki derejäniň laýyk gelýändigine göz ýetirmek kyn däl. 1 we 2 egri çyzyklaryň görnüşleriniň şeýle bolmagyny aşadaky ýaly düşündirse bolar. Proton we wodorod atomy biri-birlerine golaýlaşdyklaryça, ilki başda dartylma güýçleri, soňra bolsa, itekleme güýçleri agdyklyk edýär, şonuň üçin hem, ilki bilen sistemanyň doly energiýasynyň kem-kemden (monoton) peselmegine, minimuma ýetenden soňra onuň birden ýokarlanmagyna gözegçilik etmek bolýar. Doly energiýanyň egri çyzygyndaky minimum iki sany protondan we bir elektrondan ybarat bolan sistemanyň iň durnukly ýagdaýyna laýyk gelýär, ýagny wodorodyň molekulýar ionynyň H_2^+ emele gelmegine jogap berýär. Energiýanyň egri çyzykdaky minimumy protonlaryň arasyndaky deňagramlylyk uzaklygyna ($d_{HH} = 0,106 \text{ nm}$), minimumyň çuňlugy bolsa, H_2^+ ionynyň H atoma we H^+ protona dissosirlenme energiýasyna ($D_{H_2^+} = 255,7 \text{ kJ/mol}$) laýyk gelýär. Egri çyzyk 1 baglaşma oblastynda ýerleşen elektronýň ýagdaýyna gabat gelýär (2.2-nji sur. ser.). Elektronýň şeýle ýagdaýynyň energetiki derejesini *baglaýjy ýagdaý* diýip atlandyralyň we ony σ^{bagl} arkaly belgiläliň.

Wodorodyň molekulýar ionynyň indiki energetiki derejesiniň (2.18-nji sur. ser. egri çyzyk 2) minimumy ýok bu ýagdaýda bolsa molekula emele gelip bilmeýär. Şeýle ýagdaý elektron ýadrolaryň aňyrsynda, ýagny gowşama oblastynda ýerleşende ýüze çykýar. Elektronýň şeýle ýagdaýynyň energetiki derejesini *gowşadyjy ýagdaý* diýip atlandyralyň we ony $\sigma^{\text{gowş}}$ arkaly belgiläliň.

Şeýlelikde, wodorodyň molekulýar ionynda H_2^+ himiki baglanyşygyň emele gelmegi elektronýň iki sany ýadronyň golaýynda hereket etmegi bilen şertlendirilýär; ýadrolaryň arasynda otrisatel zarýadynyň ýokary dykzlygy bolan,

položitel zarýadlanan ýadrolary «dartyt berkidýän» oblast ýüze çykýar. Dartylyp çekilme sistemanyň doly energiýasyny peseldip, himiki baglanyşyk döreýär. Molekulýar orbitallaryň (MO) usuly hem giňden ulanylýar. MO nazaryýetiniň düýbünü Malliken we Hund tutýar.

Bu usulda, esasan, molekulalaryň emele gelşi düşündirilýär. Bu usul boýunça, molekulada elektronlaryň ýagdaýyna molekulýar elektron orbitallarynyň jemi hökmünde garalýar: her bir elektron beýleki elektronlaryň we ähli ýadrolaryň meýdanynda hereket edýär. Üstesine-de her bir molekulýar orbitala (MO) molekulýar kwant sanlarynyň kesgitli topary degişli bolýar. Bu ýerde hem Pauliniň düzgüni berjaý edilýär: her bir MO-da gapma-garşylykly spinleri bolan elektronlaryň ikiden köpi ýerleşip bilmez. MO nazaryýetiň düzgüni ýeterlik derejede ýönekeý atom üçin bellenen kwant-mehaniki kanunalaýyklyklar has çylşyrymly sistema – molekula degişli edilýär.

Belläp geçişimiz ýaly, elektron molekulanyň baglaşma ýa-da gowşama oblastlarynda ýerleşip biler (2.2-nji sur. ser.). Şuňa laýyklykda, *baglanyşdyryjy* we *gowşadyjy molekulýar orbitallar* bolýar. Baglanyşdyryjy molekulýar orbitallarda elektron dykzlygy ýadrolaryň arasynda konsentrlenýär, gowşadyjy molekulýar orbitallarda ýadrolaryň aňyrsynda bolýar, ýadrolaryň arasynda bolsa elektron dykzlygy nola deňdir.

Molekulýar orbitallaryny molekulany emele getirýän atomlaryň orbitallarynyň (AO) kombinasiýasynyň netijesi hökmünde göz önüne getirip bolar. Eger-de AB molekulany emele getirýän A we B atomlaryň orbitallaryny ψ_A we ψ_B belgilesek, onda mümkin bolan kombinasiýalary aşakdaky ýaly ýazýarys:

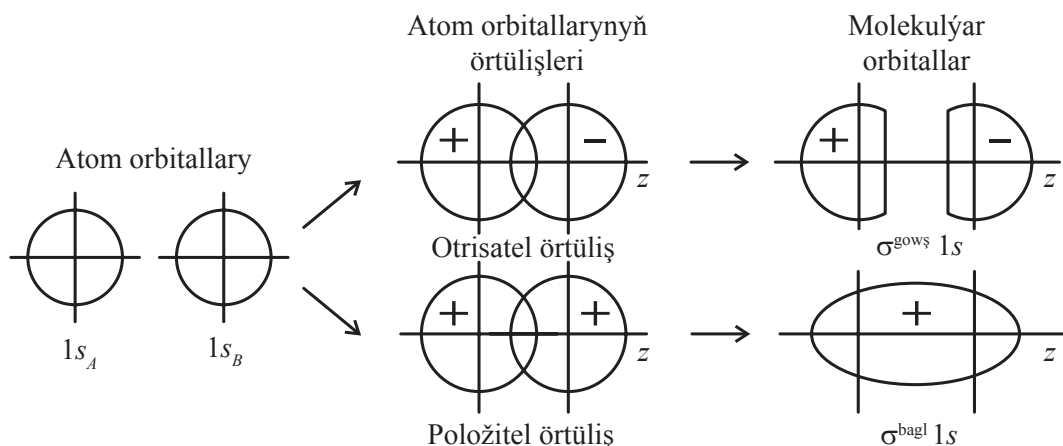
$$\Psi_+ = c_1 \cdot \psi_A + c_2 \cdot \psi_B; \quad \Psi_- = c_3 \cdot \psi_A - c_4 \cdot \psi_B,$$

bu ýerde c koeffisiýentler, degişli AO-nyň MO formirlemäge gatnaşyş paýyny görkezýär.

Iki atomly birmeňzeş ýadroly (gomoýadroly) molekulalarda atom orbitallarynyň molekulýar orbitallara bolan goşandy birmeňzeş, ýagny $c_1 = c_2$ we $c_3 = c_4$ bolar.

Atom orbitallarynyň goşulmagy baglanyşdyryjy molekulýar orbitalyň, atom orbitallarynyň tapawudy bolsa, gowşadyjy molekulýar orbitalyň emele gelmegine jogap berýär. Iki sany atom orbitalynyň goşulmagynyň we tapawudynyň bu prosesi 2.19-njy suratda görkezildi. Berlen ýadroara uzaklykda ilki başky atom orbitallary örtülýärler. Atom ýadrolary z oky boýunça ýerleşýär we örtülme z oky boýunça amala aşýar diýip kabul edeliň.

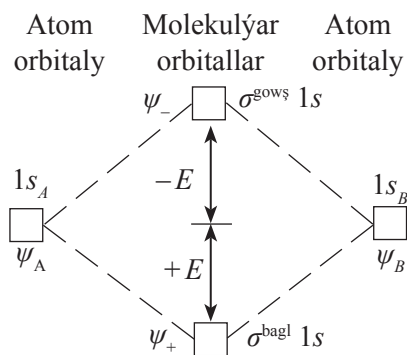
Atom orbitallary goşulanda baglanyşdyryjy iki merkezli orbital $\sigma_{\text{bagl}}^{1s}$ 1s emele gelýär. Molekulýar orbitallaryň şekillendirilişindäki «+» alamaty tol-



2.19-njy surat. Baglanyşdyryjy we gowşadyjy σ_s orbitallaryň emele geliş gurluşy

kun funksiýasynyň ähli ýerde položiteldigini şol bir alamata eýedigini aňladýar. Orbitalyň düwüni ýok.

Atomlaryň orbitallarynyň tapawudy iki merkezli gowşadyjy molekulýar orbitalyň $\sigma^{\text{gowş}} 1s$ emele gelmegine getirýär. Tapawut tolkun funksiýasynyň alama-tynyň üýtgemegine (düzüniň barlygyna) we elektronyň ýadrolaryň arasynda ýerleşmeginiň nollaýyn ähtimallygyna jogap berýär. Baglanyşdyryjy orbitaldaky ýadrolaryň arasyndaky elektron dykzlygynyň konsentrasıasy hem elektron bu-lutlarynyň örtülmeginiň, hem gowşadyjy oblastdan elektron dykzlygynyň süýş-meginiň hasabyna gazanylýar.



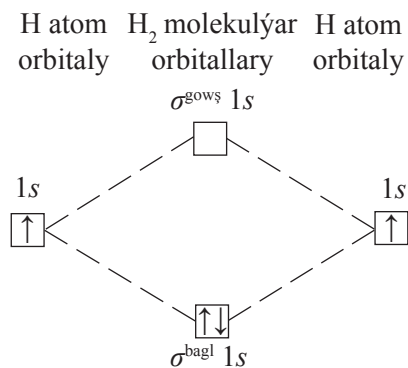
2.20-nji surat. Iki atomly molekulanyň $1s$ AO we σ_s orbitallarynyň derejeleriniň energetiki diagramması

Atom orbitallaryndan molekulýar orbitalyň emele gelmegi, adatça, energetiki diagramma görnüşinde şekillendirilýär (2.20-nji surat). Sagda we çepde atom orbitallarynyň derejeleri, ortada molekulýar orbitallaryň energetiki derejeleri görkezilýär.

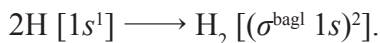
Baglanyşdyryjy MO ýadroara giňişligin-däki ýokarlandyrylan elektron dykzlygy bi-len häsiýetlendirilýär, şonuň üçin hem, şeýle orbital atom orbitallaryna garanda energetiki has amatlydyr. Himiki baglanyşygyň ýüze çykmagyna getirýän elektronlaryň $1s$ atom orbitallaryndan baglanyşdyryjy MO-a geçme-gi energiýanyň bölünip çykmagy bilen bilelikde bolup geçýär. Gowşadyjy orbitalda elektron dykzlygy ýadrolaryň aňyrsynda konsentrirlenýändigini sebäpli, şeýle orbi-

tal ilki başdaky atom orbitallaryna görä energetiki has oňaýsyzdyr. Elektronlaryň 1s atom orbitallaryndan gowşadyjy MO-a geçmegi, tersine, energiýanyň sarp edilme-gini talap edýär. Diýmek, 1s orbitallarda ýerleşýän elektronlaryň energiýalaryna ga-randa σ^{bagl} 1s molekulýar orbitalda ýerleşýän elektronlaryň energiýalary pes, $\sigma^{\text{gowş}}$ 1s molekulýar orbitaldaky elektronlaryň energiýasy ýokary bolýar. Şonuň üçin hem, diagrammada baglanyşdyryjy MO-nyň energiýa derejesi ilki başdaky atom orbi-tallarynyň derejelerinden pesde ýerleşdirilýär. Çen bilen 1s elektron baglanyşdy-ryjy molekulýar orbitala geçende, ony gowşadyjy molekulýar orbitala geçirmek üçin näçe energiýa sarp edilýän bolsa, şonça energiýa bölünip çykýar diýlip ha-saplanylýar.

Mälim bolşy ýaly, atomyň has durnukly (oýandyrylmadyk) ýagdaýynda elektronlar mümkin bolup biläýjek iň pes energiýa bilen häsiýetlendirilýän atom orbitallaryny eýeleýär-ler. Edil şonuň ýaly, molekulanyň hem durnuk-ly ýagdaýy elektronlar minimal energiýa jogap berýän MO eýelänlerinde gazanylýar. Şonuň üçin hem wodorodyň molekulasy emele ge-lende, elektronlaryň ikisi hem 1s atom orbital-laryndan baglanyşdyryjy σ^{bagl} 1s molekulýar orbitala geçýärler (2.21-nji surat); Pauli prin-sipine laýyklykda, şol bir molekulýar orbitalda ýerleşýän elektronlar gapma-garşylykly ug-rukdyrylan spinlere eýe bolmalydyrlar. Elektronlaryň atom we molekulýar orbital-larda ýerleşişlerini aňladýan simwollary ulanyp, wodorodyň molekulasyň emele gelşini aşakdaky çyzgy arkaly görkezip bolar:

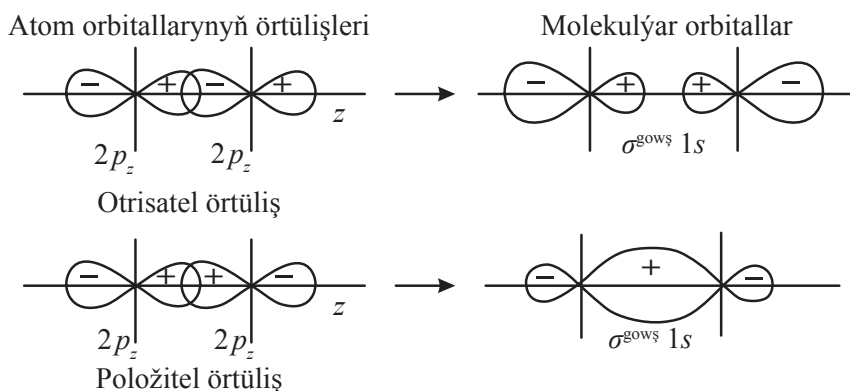


2.21-nji surat. Wodorodyň molekulasyň emele gelşiniň energetiki diagramması

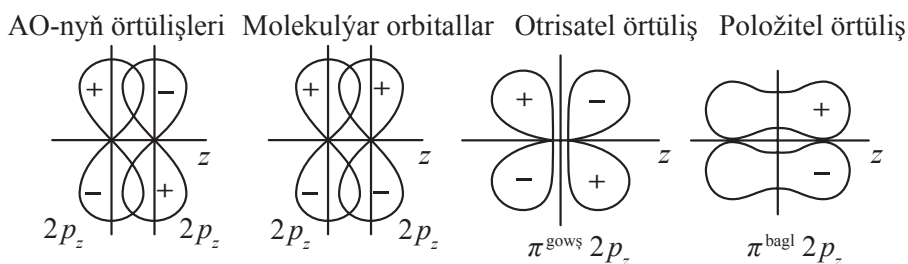


2-nji periodyň iki atomly gomoýadroly molekulalarynyň emele gelmegine 1s orbitallardan başga-da $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - we $2p_z$ -orbitallar hem gatnaşýarlar. Atom orbitallarynyň durnukly molekulýar orbitallary emele getirip kombinirlenmekleri üçin olaryň ýakyn energiýalary bolmaly we görnüp duran derejede örtülmelidir-ler. Giňişlikde özara ýerleşişleri özleriniň položitel we otrisatel örtülişlerine jogap berýän orbitallar baglanyşdyryjy we gowşadyjy molekulýar orbitallary emele geti-rip kombinirlenýärler.

Eger-de $2s$ - we $2p$ -orbitallar üçin energiýa boýunça tapawudy uly bolsa, onda $s_A - p_B$ ($s_B - p_A$) nusgawy görnüş boýunça örtüliş iş ýüzünde amala aşmaýar. $1s_A - 1s_B$ orbitallaryň kombinasiýasyny hem ölçegi boýunça juda kiçi bolan içki 1s orbital-



2.22-nji surat. Baglanyşdyryjy we gowşadyjy molekulýar σ_s orbitallaryň emele geliş çyzgylary



2.23-nji surat. Baglanyşdyryjy we gowşadyjy molekulýar π_x orbitallaryň emele geliş çyzgylary

laryň örtüliş derejesiniň örän ujypsyzlygy sebäpli, hasaba almasa bolar. Onda galan talaplara 2-nji periodyň elementleriň walentli orbitallarynyň aşakda getirilen utgaşdyrmalary jogap berýär.

2s-orbitallardan geçirilen kombinasiýa, 1s atom orbitallaryndaky ýaly iki sany σ -orbitallaryň: $\sigma^{\text{bagl}} 2s$ we $\sigma^{\text{gowş}} 2s$ molekulýar orbitallaryň emele gelmegine laýyk gelýär.

Orbitallaryň örtülişi z ok boýunça amala aşýar diýip kabul edeliň. p -nusgawy görnüşli orbitallaryň kombinasiýasynda $2p_z$ -orbitallaryň örtüliş tebigaty $2p_x$ - we $2p_y$ -orbitallaryňkydan düýpli tapawutlanýar. z oky boýunça uzaboýuna süýndürilen $2p_z$ atom orbitallarynyň kombinasiýasy $\sigma^{\text{bagl}} 2p_z$ we $\sigma^{\text{gowş}} 2p_z$ molekulýar orbitallaryny berýär (2.22-nji surat), $2p_x$ atom orbitallarynyň kombinasiýasy $\pi^{\text{bagl}} 2p_x$ we $\pi^{\text{gowş}} 2p_x$ molekulýar orbitallaryny emele getirýär (2.23-nji surat). Eger-de $2p_x$ atom orbitallarynyň ýerine iki sany $2p_x$ atom orbitallary kombinirlense, onda π -nusgawy görnüşli analogiki, ýöne molekulanyň ýadroara okunyň daşynda 90° -a öwürülen molekulýar orbitallary alarys. $2p_x$ - we $2p_x$ -orbitallaryň energiýasy birmeňzeş we olar bir usul boýunça örtülýändigleri sebäpli, ýüze çykýan $\pi^{\text{bagl}} 2p_x$ we $\pi^{\text{bagl}} 2p_y$ molekulýar orbitallaryň birmeňzeş energiýa we forma eýe bolýarlar; bu aýdylan-

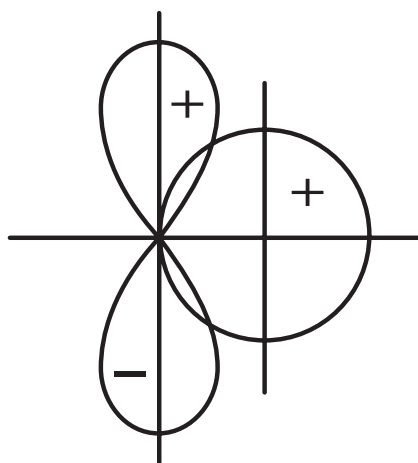
lar $\pi^{\text{gowş}} 2p_x$ we $\pi^{\text{gowş}} 2p_y$ molekulýar orbitallara hem degişlidirler. Şeýlelikde, molekulýar π -orbitallar iki gezek dörän π^{bagl} we $\pi^{\text{gowş}}$ energetiki derejeleri düzýärler.

Atom orbitallarynyň başgaça, meselem, 2.24-nji suratda görkezilen utgaşdyrmalaryny hem göz önüne getirip bolar. Ýöne şeýle utgaşmalar molekulýar orbitalyň döremegine getirmeyär, çünki bu ýagdaýda položitel örtülişň öwezi otrisatel örtülme bilen doly kompensirlenýär. Bu nollaýyn örtülme (bir oblastdaky elektron dykzylygynyň toplanmagy, onuň beýleki oblastdaky azalmagynyň öwezini dolýar).

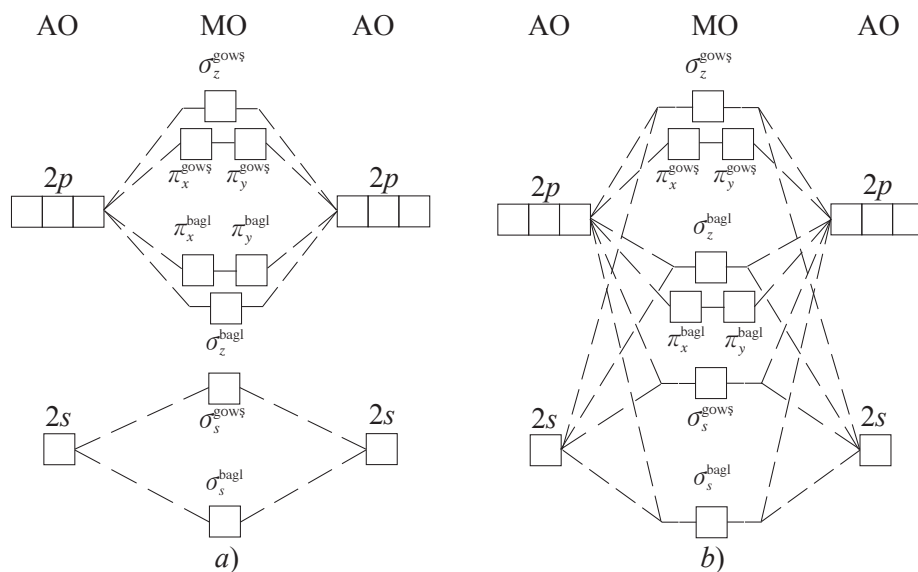
Spektroskopiki maglumatlara laýyklykda periodiki sistemada periodyň ahyrynda ýerleşýän elementleriň iki atomly molekulýar orbitallary energiýalarynyň artmagy boýunça aşakdaky tertipde durýarlar:

$$\sigma^{\text{bagl}} 1s < \sigma^{\text{gowş}} 1s < \sigma^{\text{bagl}} 2s < \sigma^{\text{gowş}} 2s < \sigma^{\text{bagl}} 2p_z < \pi^{\text{bagl}} 2p_x = \pi^{\text{bagl}} 2p_y < \pi^{\text{gowş}} 2p_x = \pi^{\text{gowş}} 2p_y < \sigma^{\text{gowş}} 2p_z.$$

2-nji periodyň elementleriniň iki atomly molekulalarynyň atom we molekulýar orbitallarynyň derejeleriniň energetiki diagrammasy 2.25-nji a suratda görkezildi.



2.24-nji surat. Orbitallaryň nollaýyn örtülmesi



2.25-nji surat. 2-nji periodyň iki ýadroly molekulalarynyň derejeleriniň energetiki diagrammasy:

a – 2s we 2p atom orbitallarynyň energetiki tapawudy uly bolanda;

b – 2s we 2p atom orbitallarynyň energetiki tapawudy ujypsyz bolanda.

Bu diagrammadan elektronlaryň molekulalarda orbitallar boýunça paýlanylyşyny anyklamakda ulanylýar. Şunlukda, orbitallaryň energiýasyny, Pauli prinsipini we Gund düzgünini hasaba almalydyr. Meselem, F_2 molekulasyň atomlardan emele gelme reaksiýasy aşakdaky ýaly ýazylyp bilner:

$$2F(2s^2 2p^5) = F_2[(\sigma^{\text{bagl}} 2s)^2 (\sigma^{\text{gowş}} 2s)^2 (\sigma^{\text{bagl}} 2p_z)^2 \cdot (\pi^{\text{bagl}} 2p_x)^2 (\pi^{\text{bagl}} 2p_y)^2 (\pi^{\text{gowş}} 2p_x)^2 (\pi^{\text{gowş}} 2p_y)^2 (\sigma^{\text{gowş}} 2p_z)^0]$$

ýa-da

$$F_2[(\sigma_s^{\text{bagl}})^2 (\sigma_s^{\text{gowş}})^2 (\sigma_z^{\text{bagl}})^2 (\pi_x^{\text{bagl}})^2 (\pi_y^{\text{bagl}})^2 (\pi_x^{\text{gowş}})^2 (\pi_y^{\text{gowş}})^2 (\sigma_z^{\text{gowş}})^0].$$

$2s$ we $2p$ atom orbitallary energetiki golaý bolanlarynda, $\sigma 2s$ we $\sigma 2p_z$ molekulýar orbitallardaky elektronlar özara itekleşýärler we şonuň üçin hem $\pi^{\text{bagl}} 2p_x$ we $\pi^{\text{bagl}} 2p_y$ molekulýar orbitallar $\sigma^{\text{bagl}} 2p_z$ orbitala garanda energetiki has amatly bolýar. Bu ýagdaýda molekulýar orbitallaryň doldurylyş tertibi biraz üýtgeýär (2.24-nji b surat) we

$$\sigma^{\text{bagl}} 2s < \sigma^{\text{gowş}} 2s < \pi^{\text{bagl}} 2p_x = \pi^{\text{bagl}} 2p_y < \sigma^{\text{bagl}} 2p_z < \pi^{\text{gowş}} 2p_x = \pi^{\text{gowş}} 2p_y < \sigma^{\text{gowş}} 2p_z,$$

yzygiderlige laýyk gelýär. Bu ýagdaý periodyň başyndaky elementleriň iki atomly molekulalaryndan başlap, tä azot N_2 molekulasyňa çenli mahsus bolýar. Meselem, azotyň molekulasyň esasy ýagdaýyndaky elektron konfigurasiýasyny aşakdaky ýaly görkezýäris:

$$N_2[(\sigma_s^{\text{bagl}})^1 (\sigma_s^{\text{gowş}})^1 (\pi_x^{\text{bagl}})^1 (\pi_y^{\text{bagl}})^1 (\sigma_z^{\text{bagl}})^1 (\pi_x^{\text{gowş}})^0 (\pi_y^{\text{gowş}})^0 (\sigma_z^{\text{gowş}})^0].$$

§ 2.9. Himiki baglanyşygyň, walentliligiň hem-de elementleriň okislenme derejesiniň arabaglanyşygy

Walentlilik. Mälim bolşy ýaly, *walentlilik* diýlip, berlen elementiň atomynyň beýleki elementiň atomlarynyň kesgitli bir sanyny birikdirmek ýa-da ornuny tutmak ukybyna düşünilýär. Şonuň üçin hem, walentliligiň ölçegi bolup berlen atomyň beýleki atomlar bilen emele getiren himiki baglanyşyklarynyň sany bolup biler. Şeýlelikde, häzirki döwürde himiki elementiň walentliligi diýlip, adatça, onuň himiki baglanyşyklary emele getirmek ukyby (has takyk manyda – onuň ukybynyň ölçegi) göz önüne tutulýar. Walentli baglanyşyklar usulynda walentliligiň san bahasy atomyň emele getiren kowalent baglanyşyklarynyň sanyna laýyk gelýär diýlip düşünilýär. Bu düşünje himiýanyň esasy düşünjeleriniň biridir.

Walentlilik baradaky düşüňjeler Daltonyň, Bertlonyň, Berseliusyň işlerinde ilkinji başlangyçlary alýar. Walentlilik diýen düşüňje ýörite himiýa ylmyna 1853-nji ýylda E. Franklend birnäçe organiki birleşmeleri öwrenip, girizýär. Şonda ol bir elementiň atomlary başga bir elementiň bellibir sandaky atomlaryny birleşdirip bilýändigini belläp geçýär.

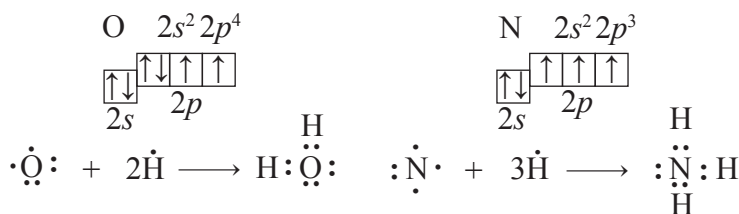
Walentligiň ilkinji teoriýalary XX asyryň başlarynda ýüze çykýar. 1916-njy ýylda amerikan alymy G. N. Lýuis, nemes alymy W. Kossel tarapyndan walentligiň esasy teoriýasy işlenip düzülýär. Bu teoriýa elektron garaýyş bilen baglydyr. Oňa laýyklykda elementiň walentligi (ion we polýar birleşmelerde) berlen ýa-da alnan elektronlaryň sany bilen ölçenilýär. Berlen elektronyň sany položitel, alnan elektronyň sany otrisatel walentligi kesgitlenilýär. Meselem, kalsiý hloridinde CaCl_2 kalsiý atomy hlor atomyna 2 elektron beripdir şonuň üçin hem ol položitel, iki hlor bolsa bir elektron kabul edip alypdyr şonuň üçin otrisatel bir walentlidir. 1927-nji ýylda atomyň gurluşy nukdaýnazardan walentligiň spin nazaryýeti W. Paýtler we F. London tarapyndan işlenip düzülýär. Bu nazaryýete laýyklykda elementiň atomyndaky (normal ýa-da oýandyrylan ýagdaýynda) täk elektronlaryň sany bilen ölçenilýär. Meselem, uglerod normal ýagdaýda 2, oýandyrylan ýagdaýda 4 walentlidir.

Walentlilik elektrowalentlilik we kowalentlilik diýlen toparlara hem bölünýär.

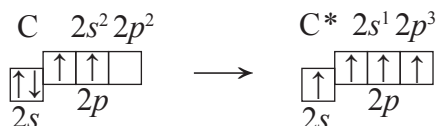
Elektrowalentlilik ion birleşmelerde bolup, elementiň birleşme emele getirmek üçin beren ýa-da kabul eden elektronlarynyň sany bilen ölçenilýär. Meselem, natriý hloridinde NaCl Na atomy +1 walentli, Cl atomy bolsa – 1 walentli, alýuminiý hloridinde AlCl_3 , degişlilikde, Al +3 walentli, Cl – 1 walentli, kaliý K_2S sulfidinde K atomy +1 walentli, S atomy bolsa – 2 walentli bolýar.

Kowalentlilik kowalent baglanyşykly birleşmelerde bolup, ol birleşme döretmäge iki atom üçin hem umumy bolan elektron jübütini emele getirmäge gatnaşan elektronlaryň sany boýunça ölçenilýär. Meselem, hlorwodorodda HCl kowalent baglanyşygyny emele getirmäge wodorod atomynda 1 elektron, hlor atomyndan 1 elektron, H_2O -da wodorod atomyndan 1 elektron, kislorod atomyndan 2 elektron, alýuminiý oksidinde Al_2O_3 bolsa, alýuminiý atomyndan 3 elektron, kislorod atomyndan 2 elektron gatnaşýarlar.

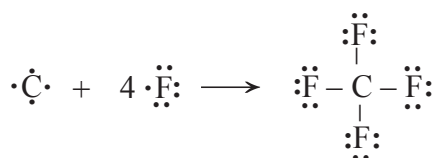
Iki elektronyň iki ýadronyň täsir edýän meýdanynda bolmagynyň elektronlaryň her biriniň öz ýadrosynyň meýdanynda bolmagyndan energetiki taýdan has amatlydygy sebäpli, kowalent baglanyşygyň emele gelmeginde ähli bir elektronly bulutlar gatnaşyp bilýärler. Meselem, kislorod we azot atomlary, degişlilikde, iki ýa-da üç sany bir walentli wodorod atomlary bilen birleşip bilerler:



Käbir halatlarda atomyň iki elektronly bulutlaryň bir elektronlylara dargamagyna getirýän oýandyrylmagynyň netijesinde täk elektronlaryň sany köpeliýär. Meselem, esasy ýagdaýynda uglerod atomynyň iki sany täk ($2s^2 2p^2$) elektrony bolýar, $2s$ -elektronlaryň biriniň $2p$ -ýagdaýa oýandyrylanda dört sany täk elektron ýüze çykýar:



Munuň netijesinde uglerod atomy, mysal üçin, bir täk elektronlary bolan dört sany fltor ($2s^2 2p^5$) atomlary bilen birleşip bilýär:



Atomlaryň täze walent ýagdaýyna çenli oýandyrylmagy baglanyşyklar emele gelende bölünip çykýan energiýa tarapyndan kompensirlenýän (öwezi dolunýan) kesgitli energiýanyň harçlanmagyny talap edýär.

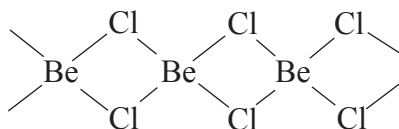
Şeýlelikde, häzirki wagtda elementiň walentligi, onuň başga elementiň atomy bilen emele getiren baglanyşyklarynyň sany bilen kesgitlenilýär. Onuň emele getirjek baglanyşyklarynyň sany bolsa täk walentli elektronlaryň sanyna deň bolýar.

Elementleriň okislenme derejesi (ýagdaýy). Häzirki wagtda elementiň walentligini görkezmek üçin $+$, $-$ alamat belgileri ulanylýar, çünki elementleriň elektrotristelligi baradaky düşüňjeden peýdalanyp, atomyň birleşmedäki ýagdaýyna *okislenme derejesi* ýa-da ýagdaýy görnüşinde mukdar taýdan baha berip bolýar. Ol walentligiň mukdar häsiýetnamasydyr. Okislenme derejesi diýlip, birleşme ionlardan ybarat diýlen çaklamadan ugur alnyp hasaplanan atomyň birleşmedäki elektriki zarýadyna düşünilýär, ýagny molekulada hemme baglanyşyklar ion baglanyşygy hasap edilip, atomyň molekuladaky şertleýin zarýadyna okislenme derejesi ýa-da okisleniş sany diýilýär. Tutuş molekula bitewüligine elektroneýtral bolup, ondaky atomlaryň položitel okislenme derejeleriniň jemi, otrisatel okislenme derejeleriniň jemine deňdir.

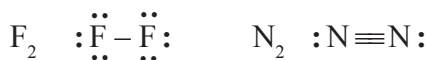
Bu düşüňjä laýyklykda elementiň okislenme derejesiniň položitel bahasy atomdan bir tarapa çekilen baglaşdyryjy elektron jübütleriniň sanyna, okislenme derejesiniň otrisatel bahasy bolsa, atoma tarap çekilip golaýlaşdyrylan elektron jübütiniň sanyna deňdir. Meselem, HCl molekulasynda hlor we wodorod bir walentlidirler; has elektrootrisatel (3,0) hloruň okislenme derejesi – 1, elektrootrisatelligi pes (2,1) wodorodyňky bolsa +1 diýlip kabul edilýär. Ammiagyň H_3N we azotyň trifloridiniň NF_3 molekulalarynda azot üç sany baglanyşygy emele getirýär, ýagny üç walentlidir. Azotyň (3,0), wodorodyň (2,1) we floruň (4,0) elektrootrisatellikleriniň tapawutlanýandyklaryna laýyklykda, azot atomyna ammiagyň H_3N molekulasynda –3 otrisatel okislenme derejesi, NF_3 molekulasynda bolsa +3 položitel okislenme derejesi berilýär.

Ýönekeý maddalarda atomlaryň okislenme derejesi nola deňdir, ion birleşmelerde atomlaryň okislenme derejesi, onuň zarýadynyň ululygyna deňdir. Ion baglanyşykly molekulalarda elektronyny beren atom položitel (+), elektrony kabul edip alan atom otrisatel (–) okislenme derejesini eýeleýärler.

Ýöne, köp halatlarda elementiň okislenme derejesiniň bahasy bilen walentiligiň (iki merkezli iki elektronly baglanyşyklaryň sanynyň) arasynda göni baglanyşyk ýok. Meselem, stehiometriki düzüminiň esasynda, BeCl_2 molekulasynda berilliý atomy +2, hlor atomy –1 okislenme derejesini ýüze çykarýar diýlip hasaplanylýar. Emma adaty şertlerde BeCl_2 molekulasy polimer bolup, berilliniň dört, hloruň iki baglanyşygy bardyr:



Polýar däl molekulalarda elementiň okislenme derejesi onuň emele getiren himiki baglanyşygyna deň gelmeýär. Meselem, N_2 we F_2 molekulalarynda floruň we azotyň okisleniş derejesi nol diýlip kabul edilýär, bu birleşmelerdäki atomlaryň baglanyşyklarynyň sany, degişlilikde, 1 we 3 bolýar:



Okislenme derejesi köp halatlarda atomlaryň hakyky tebigatyny we elektriki polýarlaşmagyň derejesini hem görkezmeýär. Meselem, hem hlorwodorodda HCl hem natriý hloridinde NaCl hloruň okislenme derejesi –1 diýlip kabul edilýär, hakykatda bolsa, onuň atomynyň birleşmelerdäki polýarlaşmasy (effektiw zarýady) dürli bolýarlar.

Başga bir nukdaýnazardan, okislenme derejesi diýlip, birleşmedäki elemente berilýän položitel ýa-da otrisatel sana düşünilýär. Binar ion birleşmelerdäki (NaCl , CaF_2) elementleriň san bahasy ionyň zarýadyna deň bolýar.

Okislenme derejesinden peýdalanylanda aşakdaky düzgünlere eýerilse, peýdalydyr:

- 1) islendik bölejikdäki atomlaryň okislenme derejeleriniň jemi onuň elektrik zarýadyna deňdir. Diýmek, elementiň okislenme derejesi onuň sada madasynda nola deňdir;
- 2) birleşmesinde fluor hemişe -1 okislenme derejesini ýüze çykarýar;
- 3) birleşmelerinde kislorod atomynyň okislenme derejesi, adatça, (OF_2 , H_2O_2 we beýlekilerden özgelerde) -2 -ä deň bolýar;
- 4) wodorodyň okislenme derejesi, köplenç $+1$, seýrek ýagdaýda (KH , CaH_2) -1 -e deň bolýar;
- 5) adatça, elementiň maksimal položitel okislenme derejesi san taýdan onuň periodiki sistemadaky toparynyň tertip belgisi bilen gabat gelýär. Elementiň maksimal otrisatel okislenme derejesi, maksimal položitel okislenme derejesi aýyrmak sekize deňdir.

Bu düzgüne fluor, kislorod, geliý, neon, argon, şeýle hem demir hem-de kobaltlyň we nikeliň kiçi toparynyň elementleri tabyn bolmaýarlar: olaryň iň ýokary okislenme derejeleri, olaryň degişli toparynyň tertip belgisinden pes bolan san aňladylýar. Misiň kiçi toparynyň elementlerinde, tersine, olar I topara degişli bolsa, olar-da, olaryň iň ýokary okislenme derejeleri 1-den uly bolýar.

Binar birleşmeleriň atlarynda elementleriň otrisatel okislenme derejelerini görkezmek üçin, olaryň latyn atlaryna *-id* suffiksi (goşulmasy) goşulýar, meselem: NaCl natriý hloridi, HF wodorod fluoridi, H_3N wodorod nitridi. Elementiň položitel okislenme derejesi ýaýyň içinde rim sifrasý (sany) arkaly görkezilýär:





III bap. MADDALARYŇ AGREGAT ÝAGDAÝY

Öňdäki bölümlerde maddanyň guralysynyň ýönekeýräk formalaryna: atomlara, ionlara we molekulalara garap geçdik. Ýöne adaty şertlerde atomlar, ionlar we molekulalar özbaşdak bolmaýarlar. Olar elmydama diňe maddanyň, esasan, himiki öwrülişiklere gatnaşýan, *agregat ýagdaýy* diýlip atlandyrylýan guralysynyň bir bölegini düzýär.

Maddalar daşky şertlere baglylykda dürli agregat hallarda: gaz, suwuk, gaty we plazma ýagdaýlarda bolup bilýärler. Maddany emele getirýän bölejikleriň çekişme güýçleriniň ähli ýagdaýlarda hem elektriki tebigaty bolýar, ýagny göni ýa-da goşmaça ýagdaýda elektronlaryň gatnaşmagy bilen baglanyşyklydyr. Bir agregat ýagdaýdan beýleki ýagdaýa geçiş maddanyň stehiometrik düzüminiň üýtgemegi bilen bilelikde geçmeýär, ýöne hökmany suratda onuň gurluşynyň uly ýa-da kiçi derejede üýtgemegi bilen baglanyşyklydyr. Bu babatda bir ýagdaýdan beýlekä geçmeklik himiki hadysalara degişlidir. Elbetde, bu ýerde elmydama bolşy ýaly, çäklendirilmeleriň şol sanda fiziki we himiki hadysalar baradaky düşüňjeleriň arasyňy açmagyň otnositeldigini we şertleýindigini ýatda saklamaly.

Gaz halyndaky maddalar molekulalara täsirleşmesiniň pes güýçleri bilen häsiýetlendirilýär. Munda molekulalaryň biri beýlekisinden uzak aralykda ýerleşýärler we şonuň üçin olar gysylmaga ukyplydyr we göwürümlerini üýtgedip bilýärler. Gazlarda molekulalar hemişe tertipsiz hereketde bolýarlar. Şonuň üçin olar ýerleşýän gabynyň formasyny edinýärler we ony endigan doldurýarlar.

Suwuk maddalar öz häsiýetleri boýunça gaz we gaty maddalaryň arasyndaky aralyk ýagdaýy eýeleýärler. Temperaturasy näçe ýokary bolsa, suwuklyklaryň häsiýeti şonça-da gazlaryňka ýakyn bolýar. Meselem, suw gyzdurylanda buga öwürülýär. Tersine, temperatura näçe pes bolsa gaty madda öwürülýär. Meselem, suw doňdurylanda buza öwürülýär. Suwuk maddalaryň bellibir formasy bolmaýar we guýlan gabynyň formasyny edinýär. Emma olaryň şol bir mukdary bellibir temperaturada bellibir göwürüme eýe bolýarlar. Suwuklyklarda molekulalaryň dykzlygy gazlaryňkydan uludyr, şonuň üçin suwuklyklar gysylmaýarlar.

Gaty maddalar özaralarynda berk baglaşylan molekulalardan, atomlardan we ionlardan durýarlar. Şonuň üçin, olaryň kesgitli göwürümi we formasy bolýar. Gaty maddalaryň düzümi bölejikleri erkin süýşüp bilmeýärler we bellibir gurluşa eýe bolýarlar. Olaryň, esasan, iki sany görnüşi bardyr: kristalliki we amorf maddalar. Kristallar her bir madda üçin häsiýetli gurluşa eýedirler. Meselem, nahar NaCl duzynyň kristaly kub şekillidir. Kristalliki maddalar bellibir ereme we gatama temperaturalaryna eýedirler. Olaryň gurluşyny öwrenýän ýörite usullar bar, meselem, rentgenostruktura derňewi gaty maddalaryň gurluşy öwrenilende giňden ulanylýar.

Amorf maddalar tertipsiz ýerleşen molekulalaryň agregatlarydyr. Olaryň belbir ereme temperaturasy ýokdur, şonuň üçin, olar temperaturanyň giň araçäginde ereýärler. Gyzyrdygyňça olar barha ýumşaýarlar we ahyrynda suwuk halyna geçýärler. Meselem, aýna şol häsiýete eýedir. Düzüminiň gurluşyna baglylykda, şol bir madda kristalliki hem amorf hallarda bolup biler. Meselem, SiO_2 maddasyndan durýan aýna amorfdyr, kwars bolsa kristaldyr.

Plazma – bu ýokary temperaturada ionlaşan gazdyr. Ionlar položitel we otrisatel zarýadlanan bölejiklerden durýar. Ýer üstünde plazma halyndaky maddalar gaty seýrek duş gelýär. Ionosferada, kosmosda maddalar, esasan hem, plazma görnüşinde bolýarlar.

§ 3.1. Kristallar

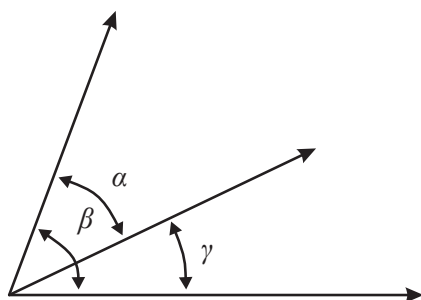
Gaty maddalaryň arasynda ýaýranlyk derejesi boýunça esasy orny bölejikleriniň (atomlaryň, ionlaryň, molekulalaryň) biri-birlerine görä kesgitli oriýentasiýasy häsiýetlendirilýän kristalliki ýagdaý eýeleýär. Bu hem maddanyň kristal görnüşindäki daşky formasyny kesgitleýär. Ideal (hyýaly) ýagdaýlarda kristal nokatlaýyn depelerde we gönüçyzykly (liniýaly) gapyrgalarda birigýän ýasy gyraňlar arkaly çäklendirilýär (3.1-nji surat). Ýekebara kristallar, monokristallar tebigatda duş gelýär, olar emeli hem alynýar. Emma, köplenç, duş gelýän kristalliki jisimler polikristalliki emele gelmelerden dürli hili oriýentirlenen nädogry daşky formasy bolan köpsanly uşak kristallaryň bitişiginden ybaratdyr.



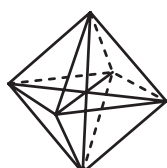
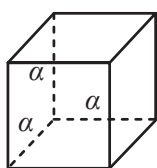
3.1-nji surat. Duzlaryň erginlerden kristallaşmagyndan alnan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ we $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallary (mikroskop astynda)

Kristallaryň formalaryny *kristallografiýa* öwrenýär. Kristallaryň formalaryny teswirlemek üçin üç kristallografiki okdan ybarat bolan sistemadan peýdalanylýar (3.2-nji surat). Adaty koordinata oklaryndan tapawutlylykda, bu oklar

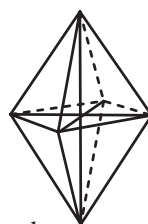
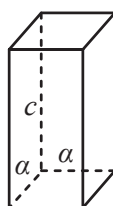
ahyrky a , b we c kesimlerdir, olaryň arasyndaky burçlar göni we gytak bolup bilerler. Kristallaryň geometriki formalaryna laýyklykda olaryň *kubiki*, *tetragonal*, *ortorombiki*, *geksagonal*, *monoklin*, *triklin* we *romboedriki* sistemalary (3.3-nji surat) bolup biler. 3.3-nji suratdan görnüşi ýaly kristallaryň sistema-laýyn kristallografiki oklaryň (α , β , γ) özara ýerleşişiniň tebigaty we olaryň uzynlyklary (a , b , c) boýunça tapawutlanýarlar.



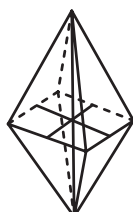
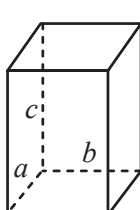
3.2-nji surat. Kristallografik oklaryň sistemasy



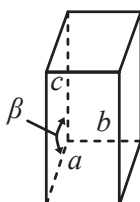
Kubiki
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



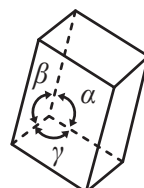
Tetragonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



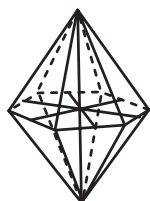
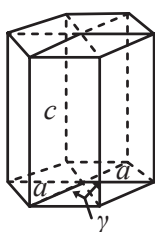
Ortorombiki
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Monoklin
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 90^\circ$



Triklin
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



Geksagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$



Romboedriki
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

3.3-nji surat. Kristallaryň esasy sistemalary

Daşky formanyň simmetriýasy kristalyň içki gurluşynyň simmetriýasyny, ýagny bölejikleriň ol ýa-da beýleki görnüşdäki giňişlikleýin gözenegiň düwünlerinde ýerleşişiniň dogry periodiki gaýtalanmaklygyny görkezýär. Kristalliki jisimleriň gurluşyndan gelip çykýan olaryň mahsusy aýratynlyklary *anizotropiýadyr*. Ol kristallaryň mehaniki, elektriki we beýleki häsiýetleriniň kristaldaky ugra bagly bolýandygyndan ýüze çykýar.

Kristallarda bölejikler deňagramlylyk ýagdaýynyň (kristalliki gözenegiň düwüniniň) golaýynda ýylylyk yrgyldylaryny ýerine ýetirýärler. Eger-de temperatura ereme nokadyndan daşda bolsa onda, adaty, kristalda bölejikler öňe-yza hereket etmeýärler (yrgyldamaýarlar).

§ 3.2. Kristallardaky himiki baglanyşyklaryň nusgawy görnüşleri

Kristalliki maddalarda kristaly emele getirýän bölejikler giňişlikde belli tipde ýerleşýärler we giňişlikde kristal gözeneklerini emele getirýärler. Kristalliki gözenegiň gurluşlaýyn bölejiklerini düzüjileriň tebigatyna laýyklykda, şol gözenekleriň düwünlerinde ýerleşýän bölejikleriň häsiýetine baglylykda *ion*, *atom* (kowalent ýa-da metalliki) we *molekulýar* gözenekleri tapawutlandyrylýar (3.1-nji tablisa).

3.1-nji tablisa

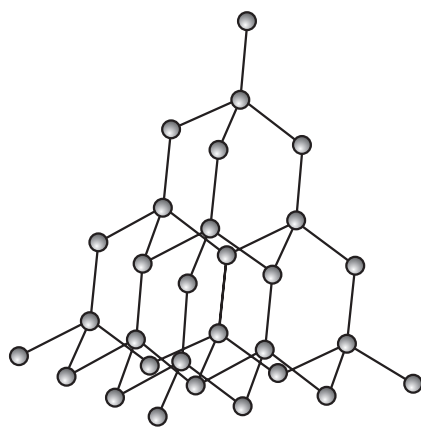
Kristalliki gözenegiň nusgawy görnüşleri we maddalaryň häsiýetleri

Kristalliki gözenegiň nusgawy görnüşleri	Gurluş bölejigi	Gurluş bölejikleriň arasyndaky baglanyşygyň tebigaty	Baglanyşygyň berkligi	Ereme temperaturasy	Elektrik geçirijiligi	Mysallar
Molekulýar kristalliki gözenek	Molekula	Wan-der-Waals (dispersiýalaýyn dipol-dipol) özara-täsirleşmeler, wodorod baglanyşygy	Gowşak	Pes	Dielektrikler	O ₂ , CO ₂ , Br ₂ , H ₂ O, CH
Atom-kowalent kristalliki gözenek	Atom	Kowalent baglanyşyk	Güýçli	Ýokary	Dielektrikler ýa-da ýarym geçirijiler	C (almaz), SiO ₂ , ZnS
Atom-metal kristalliki gözenek	Atom	Güýçli delokallaşan baglanyşyk	Güýçli	Bahalarynyň uly diapazony	Geçirijiler	Na, Zn, Fe, latun
Ion kristalliki gözenek	Ion	Ion baglanyşyk	Güýçli	Ýokary	Dielektrikler	NaCl, KOH, Na ₂ CO ₃

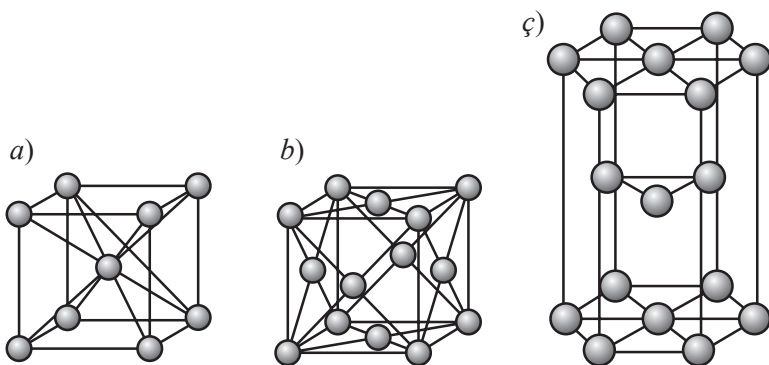
Ion gözenek düwünlerde gezekleşip gelyän gapma-garşylykly alamatly ionlardan ybarat bolup durýar (2.15-nji we 2.16-njy suratlara ser. 108–109-njy sahypa).

Atom gözeneklerinde atomlar kowalent ýa-da metalliki baglanyşyk arkaly baglanyşýarlar. Atom-kowalent gözenekli maddanyň mysaly hökmünde almazy (3.4-nji surat) görkezmek bolar. Metallar we olaryň splawlary atom-metalliki kristallary emele getirýärler (3.5-nji surat).

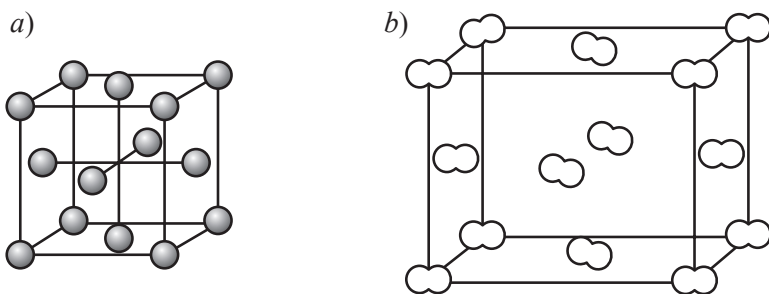
Molekulýar kristalliki gözenegiň düwünleri molekulalar tarapyndan emele getirilýär (3.6-njy surat). Kristallarda molekulalar molekulara özaratäsirleşmegiň hasabyna baglanyşýarlar.



3.4-nji surat.
Almazyň gurluşy

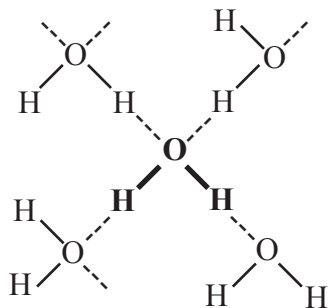


3.5-nji surat. Metallaryň kristalliki gözenekleri:
a – kubiki gowrüm merkezleşdirilen; b – kubiki gyraň merkezleşdirilen;
ç – geksagonal dykyz gaplanan kristalliki gözenekler

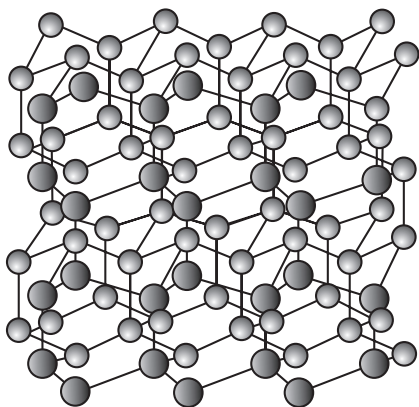


3.6-njy surat. Kristalliki gözenek:
a – argonyň; b – ýoduň kristalliki gözenegi

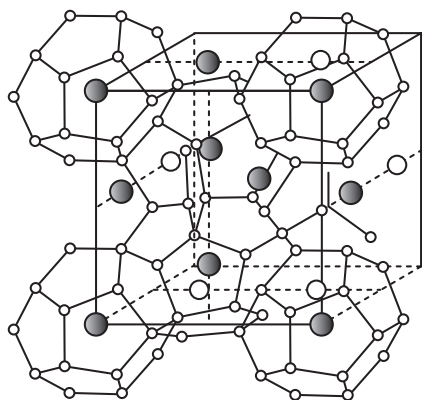
F–H, O–H, N–H atom toparlanyşlaryny özünde saklaýan molekulalary bolan birleşmeler üçin kristallaryň gurluşyny, esasan, wodorod baglanyşygy kesgitleýär. Meselem, iki sany O–H polýar baglanyşygy we iki sany ugrukdyrylan baglanyşdyрмаýan elektron jübüti bolan suwuň molekulasy dört sany wodorod baglanyşygyny emele getirip biler. Şonuň üçin hem, buzun kristalynda (3.7-nji surat) her bir suw molekulasy wodorod baglanyşygy arkaly oňa golaý duran dört sany molekula bilen tetraedriki baglanyşýar. Muny tekizlikde ýatan şekil görnüşinde aşakdaky çyzgy arkaly görkezip bolar:



Wodorod baglanyşygy kowalent baglanyşygyna garanda uzynrak bolansoň, buzun gurluşy ýeterlik derejede ýumşak we köp boş köwekleri bolýar. Buzun adaty bolmadyk kiçi dykzlygy we *klattratlar* diýlip atlandyrylýan birleşmeleri (3.8-nji surat) emele getirmek ukyby şunuň bilen düşündirilýär. Eger-de buz üçin kislorod atomynyň koordinasiýa sany 4 bolýan bolsa, onda suwda ol 15 °C-da 4,4-e, 83 °C-da bolsa, 4,4-e barabardyr, çünki suwuň käbir molekulalary tetraedriki baglanyşan molekulalaryň arasyndaky boşluklary doldurýarlar.



3.7-nji surat.
Buzun gurluşy



3.8-nji surat. $X \cdot 5,75 \text{ H}_2\text{O}$ düzümlü
klattratyň gurluşy

Kristallaryň himiki baglanyşygynyň nusgawy görnüşiniň dürli-dürli bolmagy ion, atom-kowalent, atom-metalliki we molekulýar gözenekli maddalaryň (3.1-nji sur. ser.) fiziki we himiki häsiýetleriniň düýpli tapawutlanmagyny kesgitleýär. Meselem, atom-kowalent gözenekli maddalar ýokary gatylyklary, atom-metalliki gözenekli maddalar bolsa, plastikliگی bilen häsiýetlendirilýärler. Ion we aýratyn hem, atom-kowalent baglanyşykly maddalar ýokary eräp akma (gyzdyrylanda ereme) temperaturalara eýedirler; olar uçujy dälirler. Molekulýarara gowşak bolýandyklary sebäpli, molekulýar gözenekli (bir we üç atomly molekulaly He, H₂, O₂, O₃, CO₂ we beýl.) maddalar, tersine, gyzdyrylanda ýeňil ereýärler, uçujydyrlar, olaryň gatylygy uly däl.

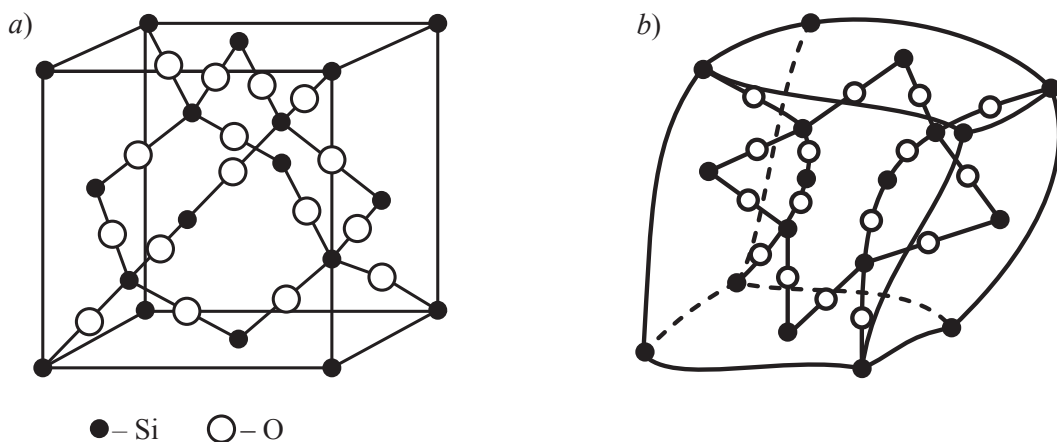
Molekulýar gözeneginiň düwünlerinde polýar ýa-da polýar däl molekulalar ýerleşýärler. Bu gözenege, köplenç, organiki maddalar, şeýle hem käbir organiki däl maddalar, meselem suw, ammiak we ş.m. eýedirler. Molekulalar gözenekde gowşak dartýşma güýçleri arkaly baglanyşýarlar. Atom gözeneginiň düwünlerinde elektron jübütleri arkaly baglanyşan atomlar ýerleşýärler. Atom gözenekli maddalar has gatylygy we ýokary eremek temperaturasy bilen tapawutlanýar (meselem, almaz). Ion gözeneginiň düwünlerinde položitel ýa-da otrisatel zarýadlanan ionlar ýerleşýärler, özleri-de gezekleşip gelyärler. Bu gözenekler, köplenç duzlar, oksidler, esaslar üçin mahsusdyr.

Metalliki gözeneginiň düwünlerinde metalyň neýtral (bitarap) atomlary bilen bir hatarda şol metalyň položitel ionlary ýerleşýärler. Olaryň aralygynda bolsa erkin süýşüp bilýän elektronlar «elektron gazy» bolýar.

Bularyň umumy meňzeşligi: metallik öwüşginligi, tok we ýygylyk geçirijiligi we ş.m. Kristalliki gözenekler energiýa eýedirler we şol energiýanyň bahasy bilen kristallary alamatlandyrýarlar. Şol kristallik gözenegi bozmaga sarp edilýän iş kristalliki gözeneginiň energiýasyna deňdir. Kristalliki gözenekler eredilende bozulýarlar. Kristalliki gözeneginiň energiýasy näçe pes bolsa, madda beýleki deň şertlerde şonça aňsat ereýär.

Maddalar ýokary basyşyň täsiri astynda öz kristalliki gözeneklerini üýtgedýärler. Onlarça we yüzlerçe mün atmosfera basyş astynda kristalliki gözenekdäki atomlaryň arasy gysylýarlar we himiki baglanyşyklar çözülýärler. Meselem, şeýle ýagdaýda grafit almaza öwrülýär. Ýokary ýa-da aşa ýokary basyşda maddalaryň fiziki häsiýetleri hem üýtgeýär. Meselem, kükürt elektrik toguny adaty şertlerde geçirmeýär, emma aşa ýokary basyşda ($2 \cdot 10^5 \div 5 \cdot 10^5 \text{ atm.}$) ol ýarymgeçirijä öwrülýär we metal häsiýetlerine eýe bolýar. Maddalaryň kristalliki gurluşyny ýörite rentgenostruktura, rentgenografiýa we beýleki usullar bilen öwrenýärler. Oňa *ylmy kristallografiýa* diýilýär.

Maddalaryň amorf ýagdaýy. Rentgenostruktura barlaglary maddanyň amorf ýagdaýynyň suwuk ýagdaýa meňzeşdigini, ýagny bölejikleriň özara ýerleşişleriniň



3.9-njy surat. Kristalliki (a) we aýna görnüşli (b) kremniý dioksidiniň gurluşy

doly tertipleşdirilmändigi bilen häsiýetlendirilýär. 3.9-njy suratda kremniniň kristalliki dioksidiniň SiO₂ (kristobalitiň) we aýna görnüşli dioksidiniň gurluşy getirildi.

Görşümüz ýaly, kristalliki SiO₂ üçin mahsus bolan gurluş birlikleriniň özara tertipli ýerleşşi kremniniň aýna görnüşli dioksidinde SiO₂ saklanylmaýar. Munuň netijesinde gurluşa birlikleriň arasyndaky baglanyşyk deň bahaly bolmaýar. Şonuň üçin hem, amorf jisimleriň bellibir kesgitli eräp akma temperaturasy bolmaýar, ýagny gyzdurma prosesinde olar kem-kemden ýumşaýarlar we ereýärler. Bu prosesler üçin temperatura interwaly (aralygy), meselem, silikat aýnalary üçin 200°-a deňdir.

Kristalliki jisimlerde ereme nokadynda daş aralykdaky tertipleşmegiň ýitmeginden we diňe golaý aralykdaky tertipliligiň galmagyndan ybarat geçiş amala aşýar. Amorf jisimler gyzdyrylanda atomlaryň ýerleşiş tebigaty iş ýüzünde üýtgemeyär, diňe atomlaryň hereket edip bilijiligi üýtgeýär hem-de olaryň yrgyldylary artýar. Atomlaryň, ilki başda olaryň köp bolmadyk sany, soňra köpüsi goňşularyny çalyşmak mümkinçiliklerine eýe bolýarlar. In soňunda, bu üýtgemeleriň wagt birliгинdäki sany suwuklygyňkydaky ýaly köpeliýär.

Ýaňy-ýakynlarda aýna görnüşli metallary almaklyk öwrenildi. Şonuň üçin metal gyzdyrylyp eredilýär, soňra örän gysga wagt aralygynda sowadylýar. Çalt sowadylmagynyň netijesinde metalda dogry (dürs) kristalliki gurluşa ýüze çykmaýar, ol aýna görnüşinde bolýar. Metal aýnalar ýokary gatylygy, könelişmä durnuklylygy we korroziýa çydamlylygy bilen tapawutlanýarlar.



IV bap. HIMIKI TERMODINAMIKANYŇ ELEMENTLERI

§ 4.1. Himiki öwrülişikleriň energetikasy. Reaksiýanyň ýylylyk effekti

Täsirleşmäniň energetiki efektlerini *termohimiýa* öwrenýär. Täsirleşmeleriň energetiki efektleriniň maglumatlary tehnologiýa hadysalaryň ýylylyk balanslaryny, birleşmeleriň gurluşyny we olaryň täsirleşme ukybyny, himiki hadysalary kesgitlemegi we başga-da köp zatlary hasaplamaga mümkinçilik berýär. Adaty himiki reaksiýalar hemişelik basyşda (meselem, açyk kolbada) ýa-da hemişelik göwrümde (meselem, awtoklawda) geçýär, ýagny degişlilikde, izobara ýa-da izohora prosesleri bolup durýarlar. Hemişelik basyşda bolup geçýän hadysalara *izobara*, hemişelik göwrümde bolup geçýän hadysalara bolsa *izohora hadysalar* diýilýär.

Sistema edilýän täsirler we ondaky üýtgeşmeler birnäçe üýtgeýän ululyklaryň kömegi bilen aňladylýar: olar basyş (p), göwrüm (V), temperatura (T), massa (m), energiýa (U), iş (W) bolup durýar. Sistemanyň ýagdaýy bolsa aşakdaky üýtgeýän ululyklar: içki energiýa (U), entalpiýa (H), entropiýa (S), izobara potensial (G) we başgalar bilen häsiýetlendirilýär. Himiki prosesiň energetiki effekti sistemadaky içki U energiýanyň ýa-da H entalpiýanyň üýtgemekleriniň hasabyna döreýär. *Içki energiýa* sistemanyň umumy energiýa ätiýaçlygydyr. Ol molekulalaryň hereket we özaratäsirleşme energiýalarynyň, atomlardaky, molekulalardaky we kristallardaky ýadrolaryň we elektronlaryň hereket we özaratäsirleşme energiýalarynyň, ýadro içki energiýasynyň we ş.m. (ýagny tutuşlaýyn hökmünde alnan sistemanyň kinetiki energiýasyndan we onuň ýerleşişiniň potensial energiýasyndan başga energiýanyň ähli görnüşleriniň) goşulyp alnan jeminden ybarat bolup durýar.

Goý, käbir sistema Q ýylylyk siňdirilmeginiň (kabul edilmeginiň) hasabyna 1-nji ýagdaýdan 2-nji ýagdaýa geçýär diýeliň. Umumy ýagdaýda bu ýylylyk sistemanyň içki energiýasynyň ΔU üýtgetmegine we daşky güýçleriň garşysyna bitirilen W işe harçlanýar:

$$Q_p = \Delta U + W.$$

Getirilen deňleme energiýanyň saklanma kanunyny* teswirleýär, ýagny içki energiýanyň üýtgemeginiň we sistema tarapyndan (ýa-da onuň bilen bilelikde) ýerine ýetirilen işiň jemi, oňa (berlen) siňdirilen (ýa-da ondan bölünip çykan) ýylylyga deňdigini aňladýar. Meselem, eger-de ýylylyk porşen bilen ýapylan silindrdäki gaza berlen bolsa, onda, gaz birinjiden gyzyýar, ýagny onuň içki U energiýasy artýar, ikinjiden hem ol giňeýär, ýagny porşeni göterip W işi ýerine ýetirýär.

* Energiýanyň saklanma kanuny *termodinamikanyň birinji kanunynyň* kesgitlemeleriniň biridir.

Himiki reaksiýalar üçin daşky güýçlere garşy iş diýlip, esasan, daşky basyşa garşy amala aşyrylan W işe düşünilýär. Birinji golaýlaşdyrmada (izobar hadysasynda, ýagny $p=const$ bolanda) amala aşyrylan W iş (meselem, porşenli silindrdäki ýylylyk) p basyşyň sistemanyň 1-nji ýagdaýdan 2-nji ýagdaýa geçende onuň göwrüminiň ΔV üýtgetmegine köpeltmek hasylyna deňdir:

$$W = p \cdot (V_2 - V_1) = p \cdot \Delta V.$$

Izohora hadysasynda (haçanda $V=const$ bolanda) göwrümiň üýtgemeyändigini sebäpli, $W=0$, onda sistemanyň 1-nji ýagdaýdan 2 ýagdaýa geçmegine aşakdaky deňlik jogap berýär.

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Şeýlelikde, eger-de himiki reaksiýa hemişelik göwrümde geçýän bolsa, onda Q_V ýylylygyň bölünip çykmagy ýa-da siňdirilmegi (kabul edilmegi) sistemanyň içki energiýasynyň üýtgemegi bilen baglanyşyklydyr.

Izobara prosesinde ($p=const$) Q_p ýylylyk effekti

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V; Q_p = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1)$$

ýa-da

$$Q_p = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1).$$

Belgileme girizeliň: $U + p \cdot V = H,$

onda

$$Q_p = (H_2 - H_1) = \Delta H.$$

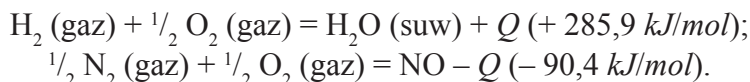
H ululyk entalpiýa (grek sözünden – gyzdymak) ýa-da ýylylyk mukdary diýlip atlandyrylýar. Entalpiýany giňän sistemanyň energiýasy hökmünde göz öňüne getirýäris. Şeýlelikde, eger-de izohora prosesinde reaksiýanyň energetiki effekti sistemanyň içki energiýasynyň üýtgemegine deň $Q_V = \Delta U$ bolsa, onda izobara hadysasy bolan ýagdaýynda ol sistemanyň entalpiýasynyň üýtgemegine $Q_p = \Delta H$ -a deňdir.

Hemişelik basyşda geçýän reaksiýanyň energetiki effekti hemişelik göwrümde geçýäniniňkiden tapawutlanýar. Himiki reaksiýalaryň aglabasy hemişelik basyşda amala aşýar. Şonuň üçin hem, geljekde esasy ünsi izobara proseslerine bereris we reaksiýanyň energetiki effekte sistemanyň entalpiýasynyň üýtgemegi boýunça baha bereris.

§ 4.2. Termohimiki hasaplamalar

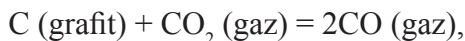
Reaksiýalaryň ýylylyk effektleri hem eksperimental tejribeleriň hem termohimiki hasaplamalaryň üsti bilen kesgitlenilýär. Içki energiýanyň we entalpiýanyň absolýut bahalarynyň kesgitläp bolunmaýandygyny belläp geçmeli. Ýöne termohimiki hasaplamalar üçin bu möhüm däl, çünki prosesin energetiki effekti, ýagny sistemanyň ýagdaýynyň *üýtgemegi* U we H bahalarynyň *üýtgemegi* has wajyp bolup durýar.

Ekzotermiki reaksiýalarda ýylylyk *bölünip çykýar*, ýagny sistemanyň entalpiýasy ýa-da içki energiýasy kiçelýär we olar üçin ΔH we ΔU otrisatel bahalara eýe bolýarlar. *Endotermiki* reaksiýalarda ýylylyk *siňdirilýär* (kabul edilip alynýar), ýagny sistemanyň entalpiýasy H ýa-da içki energiýasy U artýar, ΔH we ΔU bolsa, položitel bahalara eýe bolýarlar. Ekzotermiki täsirleşmelere, esasan, birleşme reaksiýalary, endotermiki täsirleşmelere bolsa dargama reaksiýalary degişlidirler. Ýanmak, metallaryň galogenler bilen täsirleşmeleri, neýtrallaşma (bitaraplaşma) we beýlekiler ekzotermiki reaksiýalardyr. N_2 we O_2 -den NO almak, N_2 -den we H_2 -den ammiak NH_3 almak we ş.m. endotermiki täsirleşmelerdirler. Belläp geçişimiz ýaly, ekzotermiki täsirleşmelerde ýylylyk effekti (+), endotermiki bolsa (–) bilen aňladylýar:



Dürli prosesleriň energetiki efektlerini deňeşdirmek mümkinçiligi bolar ýaly, adatça, termohimiki hasaplamalary maddanyň 1 moluna we standart hökmünde kabul edilen görnüşinde degişli edilýär. Standart basyş 101325 Pa we temperatura, köplenç, $25^\circ C$ ($298,15 \text{ K}$). Standart ýylylyk effektlerini ΔH_{298}° (ΔU_{298}°) belgilemek kabul edildi.

Temperaturanyň we basyşyň *üýtgemegi* ýylylyk effektlerine ujypsyz täsir edýär. Meselem,



reaksiýa üçin temperaturanyň 500-den 1500 K çenli ýokarlanmagy ýylylyk effekti-niň 173-den 165 kJ , ýagny 5%-e çenli kiçelmegine getirýär.

Basyşy 10^3 gPa -dan $5 \cdot 10^5 \text{ gPa}$ -a çenli ýokarlandyrylanda



reaksiýanyň ýylylyk effekti bary-ýogy 5 % peselýär.

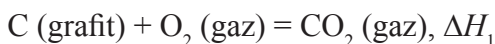
Himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektiniň görkezilmegi bilen getirilen deňlemelerine *termohimiki deňlemeler* diýilýär. 1 *mol* suwuň sinteziniň reaksiýasynyň termohimiki deňlemesi aşakdaky görnüşde bolýar:



Himiki täsirleşmäniň ýylylygy, adatça, 1 mol üçin getirilýär (kJ/mol). Şonuň üçin termohimiki täsirleşmelerde drob koeffisiýentler ulanylýar. Şeýle hem termohimiki deňlemelerde täsirleşýän (reagirleşýän) we emele gelýän maddalaryň fazalaýyn ýagdaýy we polimorf modifikasiýasy hem görkezilýär: g – gaz, s – suwuk, kr – kristalliki, gt – gaty, er – erän we beýlekiler.

Gess kanuny. Termohimiki hasaplamalaryň esasy G.I. Gess tarapyndan (1841 ý.) teswirlenen kanun tutýar. Oňa laýyklykda: *ýylylyk effekti diňe ilki başdaky maddalaryň we ahyrky önümleriň görnüşine (tebigatyna) hem-de ýagdaýyna baglydyr, ýöne prosesiniň geçýän ýoluna, ýagny aralyk basgançaklaryň (stadiýalaryň) sanyna we tebigatyna bagly däldir.*

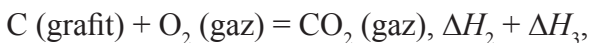
Meselem, uglerodyň (IV) oksidiniň grafitden we kisloroddan emele gelmegini ýönekeý maddalaryň täsirleşmesiniň gönüden-göni netijesi



ýa-da uglerodyň (II) oksidiniň emele gelmeginiň we ýanmagynyň aralyk stadiýasynyň üsti bilen geçýän prosesiniň:



ýa-da jemlenende

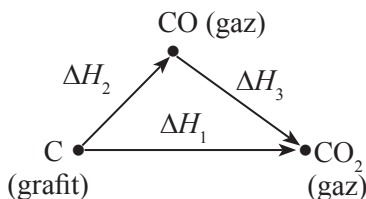


prosesiniň netijesi hökmünde serederis.

Gessiň kanunyna laýyklykda, CO_2 -niň hem gönüden-göni ýönekeý maddalardan, hem CO-nyň emele gelmeginiň we ýanmagynyň aralyk stadiýasynyň üsti bilen emele geliş ýylylyk efektleri aşakdaky deňleme bilen aňladylar:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Muny grafiki ýagdaýda aşakdaky ýaly şekillendirýäris:



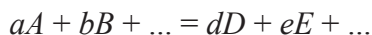
Ýokarda aýdylanlary entalpiýa diagrammasy diýlip atlandyrylýan diagramma görnüşinde görkezip bolýar (4.1-nji surat). Diagrammadaky ilki başdaky maddalaryň aralyk we ahyrky önümleriň entalpiýalarynyň derejelerindäki tapawut deňişli reaksiýalaryň ýylylyk efektlerine jogap berýär.

Entalpiýa diagrammasy (4.1-nji surat) ýa-da ýokarda getirilen deňlik boýunça ΔH ululyklaryň ikisi belli bolan ýagdaýynda beýleki birini hasaplamak kyn däl. Belli bolşy ýaly, CO_2 -niň emele geliş we CO -nyň ýanma ýylylyk effektlerini (degişlilikde, ΔH_1 we ΔH_3) tejribäniň üsti bilen eksperimental ýol bilen tapýarys. CO -nyň emele geliş ýylylyk effektini (ΔH_2) asla ölçemek mümkin däl, çünki kislorod ýetmezçilik edýän ýagdaýynda uglerod ýananda, CO -nyň we CO_2 -niň garyndysy emele gelýär. Ýöne, CO -nyň emele gelme ýylylygyny eksperiment-tejribe arkaly tapylyan belli ΔH_1 ($-393,5 \text{ kJ/mol}$) we ΔH_3 ($-283,0 \text{ kJ/mol}$) bahalary boýunça hasaplaýarys:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3, \Delta H_2 = -110,5 \text{ kJ/mol}.$$

Emele geliş entalpiýasy (ýylylygy). Termohimiki hasaplamalarda maddalaryň emele gelme entalpiýasy (ýylylygy) giňden ulanylýar. *Emele gelme entalpiýasy* diýlip 1 mol maddanyň ýönekeý (sada) maddalardan emele gelme reaksiýasynyň ýylylyk efektine düşünilýär. Adatça, standart emele geliş entalpiýalary ulanylanda; olar $\Delta H_{f,298}^\circ$ arkaly belgilenilýär* (köplenç, indeksleriň biri aýrylýar). Standart şertlerde durnukly maddalaryň (gaz görnüşli kislorodyň, suwuk bromuň, kristalliki ýoduň, rombiki kükürdiň, grafitiň we ş.m.) standart emele geliş entalpiýalary nola deň diýlip kabul edilýär. Käbir maddalaryň emele geliş entalpiýalary 4.1-nji tablisa-da getirildi.

Gessiň kanunyna laýyklykda reaksiýanyň ýylylyk effekti reaksiýanyň önümleriň we ilkibaşdaky maddalaryň emele geliş ýylylyklarynyň jemleriniň tapawudy-na deňdir.



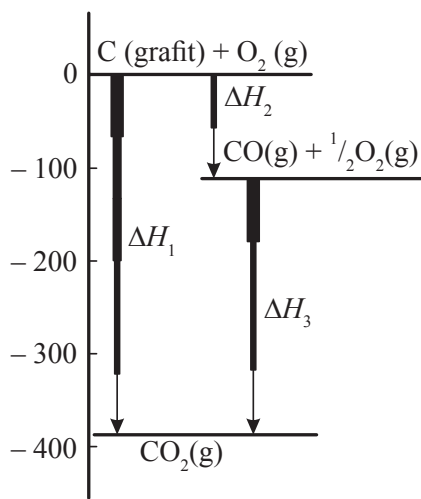
görnüşli reaksiýa üçin ΔH ýylylyk effekti aşakdaky deňlikler arkaly kesgitlenilýär:

$$\Delta H^\circ = (d \cdot \Delta H_{f,D}^\circ + e \cdot \Delta H_{f,E}^\circ + \dots) - (a \cdot \Delta H_{f,A}^\circ + b \cdot \Delta H_{f,B}^\circ + \dots)$$

ýa-da

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_{f,\text{önüm}}^\circ - \sum \Delta H_{f,\text{ilkibaşd.}}^\circ$$

* Indeks *f* iňlisçe *formation* – emele geliş sözünden gelip çykýar.

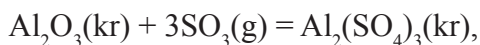


4.1-nji surat. Grafitiň okislenmeginiň entalpiýa diagrammasy

Käbir maddalaryň standart emele gelme entalpiýasy ($\Delta H_{f, 298}^{\circ}$)

Madda	$\Delta H_{f, 298}^{\circ} \text{ kJ/mol}$	Madda	$\Delta H_{f, 298}^{\circ} \text{ kJ/mol}$
Al(g)	326,3	H ₂ O(s)	-285,83
Al ³⁺ (er)	-530,0	H ₂ SO ₄ (s)	-814,2
Al ₂ O ₃ (kr)	-1676,0	K ⁺ (er)	-251,2
Al ₂ (SO ₄) ₃ (kr)	-3442,2	KCl(kr)	-435,9
C(almaz)	1,828	KClO ₃ (kr)	-391,2
CH ₄ (g)	-74,86	KNO ₃ (kr)	-493,2
CO(g)	-110,5	KOH(kr)	-425,8
CO ₂ (g)	-393,5	MgSO ₄ (kr)	-1301,4
CaCO ₃ (kr)	-1206,9	MgSO ₄ ·7H ₂ O(kr)	-3384,0
CaCl ₂ (kr)	-795,0	N(g)	472,8
CaF ₃ (kr)	-1220,5	NO(g)	90,25
CaO(kr)	-635,5	NO ₂ (g)	33,0
Ca(OH) ₂ (kr)	-986,8	NO ₃ ⁻ (er)	-207,5
Cl(g)	121,3	Na(g)	108,3
Cl ⁻ (g)	-233,6	Na ⁺ (g)	606,1
Cl ⁻ (er)	-167,2	NaCl(kr)	-411,1
H(g)	217,98	NaOH(kr)	-425,6
H ⁺ (g)	1536,2	Na ₂ SO ₄ (kr)	-1384,6
H ⁺ (er)	0	O(g)	246,8
HBr(g)	-34,1	O ₃ (g)	142,3
HCl(g)	-92,8	OH ⁻ (er)	-230,2
HF(g)	-270,9	S(monoklin)	0,38
HI(g)	26,6	SO ₂ (g)	-296,0
H ₃ N(g)	-46,19	SO ₃ (g)	-396,1
HNO ₃ (s)	-174,3	SO ₃ (s)	-439,0
H ₂ O(g)	-241,82	ZnO(kr)	-350,6

Meselem, kristalliki alýuminiý oksidiniň we gaz görnüşli kükürt (VI) oksidiniň arasyndaky



özaratäsirleşme reaksiýasynyň standart şertlerdäki ýylylyk effekti aşakdaky deňleme bilen kesgitlenilýär:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0 - (\Delta H_{f, \text{Al}_2\text{O}_3}^0 + 3 \cdot \Delta H_{f, \text{SO}_3}^0).$$

4.1-nji tablisanyň maglumatlaryna laýyklykda bu reaksiýanyň ýylylyk effekti şeýle hasaplanar:

$$\Delta H_{298}^0 = 1 \text{ mol} \cdot (-3442,2 \text{ kJ/mol}) - [1 \text{ mol} \cdot (-1676,0 \text{ kJ/mol}) + 3 \text{ mol} \cdot (-396,1 \text{ kJ/mol})] = -577,9 \text{ kJ}.$$

Termohimiki hasaplamalaryň kömegi bilen himiki baglanyşyklaryň, kristalliki gözenekleriň, molekulaara özaratäsirleşmeleriň energiýalaryny, ereme we solwata-siýa (gidratasiýa) entalpiýasyny, fazalaýyn öwrülişikleriň energetiki effektlerini we ş.m. hasaplap bolýar.

§ 4.3. Himiki reaksiýanyň ugrukdyrylyşy

Entropiýa. Prosesleriň aglabasy iki sany bir wagtda geçýän hadysalardan: energiýanyň geçirilmeginden we bölejikleriň biri-birlerine görä ýerleşişiniň tertipliliginiň üýtgemeginden ybaratdyr. Bölejiklere (molekulalara, atomlara, ionlara) tertipsiz hereket etmекlige ymtlylyk mahsus bolýar, şonuň üçin hem, sistema has tertipleşdirilen ýagdaýdan tertipli ýerleşişini pes ýagdaýa geçmäge ymtlyýar. Meselem, eger-de aýdaly, gazly ballon gaba birikdirilse, onda gaz ballondan çykyp, gabyň ähli göwrümüne paýlanar. Şunlukda, sistema has tertipleşdirilen ýagdaýdan pes tertipleşdirilen (tertipsizligi köp) ýagdaýa geçýär. Tertipsizligiň mukdar ölçegi bolup *entropiýa* S hyzmat edýär. Sistema has tertipleşdirilen ýagdaýdan pes tertipleşdirilen ýagdaýa geçende, entropiýa ýokarlanýar ($\Delta S > 0$).

Sistemanyň pes tertipleşdirilen ýagdaýdan has tertipleşdirilen ýagdaýa geçmegi bolsa, entropiýanyň kiçelmegi bilen baglanyşyklydyr we şuna meňzeş prosesiniň öz-özünden geçmeginiň ähtimallygy azdyr. Meselem, garalyp geçilen mysalda gazyň özi ballona ýygnanyp bilmejekdigi düşnükli. Sistema pes tertipleşdirilen ýagdaýdan has tertipleşdirilen ýagdaýa geçende sistemanyň entropiýasy kiçelýär.

Entropiýanyň suwuklyk buga öwrülende, kristalliki madda erände we ş.m. ulalandygyny görkezmek kyn däl. Şeýle ýagdaýlaryň ählisinde bölejikleriň biri-birlerine görä ýerleşişiniň tertibi azalýar. Tersine, maddalaryň kondensirlenme we kristallaşma proseslerinde entropiýa kiçelýär.

Maddalaryň dürli (gaz görnüşli, kristalliki, suwuk) ýagdaýlarynyň bolup biljekdiginiň ähtimallygyny onuň käbir häsiýeti hökmünde teswirlenilse we mukdar taýdan entropiýanyň S bahasy bilen ($J/(K \cdot \text{mol})$ -da) aňladylýar. Maddalaryň entropiýasy, olaryň emele geliş entalpiýasy ýaly, bellibir kesgitli şertlere: adaty,

25 °C (298,15 K) temperatura we 101325 Pa basyşa degişli etmek kabul edildi. Şeýle şertlerdäki entropiýa S_{298}^0 arkaly belgilenýär we *standart entropiýa* diýlip atlandyrylýar. Käbir maddalaryň standart entropiýalarynyň bahalary 4.2-nji tablisada getirildi.

4.2-nji tablica

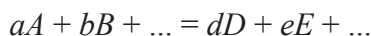
Käbir maddalaryň standart entropiýasy (S_{298}^0)

Madda	S_{298}^0 , $J/(K \cdot mol)$	Madda	S_{298}^0 , $J/(K \cdot mol)$	Madda	S_{298}^0 , $J/(K \cdot mol)$
Ag(kr)	42,55	Fe(kr)	27,15	NaCl(kr)	72,12
AgBr(kr)	107,1	FeS(kr)	60,29	Na ₂ CO ₃ (kr)	136,4
AgCl(kr)	96,11	Ge(kr)	31,1	O(g)	160,95
AgI(kr)	115,5	H ⁺ (er)	0,00	O ₂ (g)	205,04
Al(kr)	28,35	H ₂ (g)	130,52	O ₃ (g)	238,8
AlSb(kr)	69,03	HNO ₃ (s)	156,6	OH ⁻	-10,86
BaCO ₃ (kr)	112,0	H ₃ N(g)	192,6	P(ak)	41,1
BaCl ₂ (kr)	126,0	H ₂ O(g)	188,72	P(gyzyl)	22,8
Ba(NO ₃) ₂ (kr)	214,0	H ₂ O(s)	70,08	Pb(kr)	64,8
BaSO ₄ (kr)	132,0	H ₂ O(kr)	39,33	S(g)	167,7
C(almaz)	2,368	H ₂ SO ₄ (s)	156,9	S ₂ (g)	228,18
C(grafit)	5,740	KCl(kr)	82,56	S ₆ (g)	377,0
CO(g)	197,54	KClO ₃ (kr)	142,97	S ₈ (g)	444,2
CO ₂ (g)	213,68	KOH(kr)	79,32	SO ₂ (g)	248,1
CH ₄ (g)	186,19	MgCO ₃ (kr)	65,7	SO ₃ (s)	122,05
CaCl ₂ (kr)	113,6	MgO(kr)	26,9	Sb(kr)	45,69
CaCO ₃ (kr)	92,9	N ₂ (g)	199,9	Si(kr)	18,82
CaO(kr)	39,7	NH ₄ NO ₃ (kr)	151,0	SiO ₂ (kr)	42,7
Cl ⁻ (er)	56,54	NO(g)	210,6	SiO ₂ (aýna)	46,9
Cl ₂ (g)	222,9	NO ₂ (g)	240,2	Sn(kr)	51,65
CrO ₃ (kr)	71,96	N ₂ O ₅ (g)	178,4	ZnO(kr)	43,64

Tertipsizlik derejesine laýyklykda maddanyň gaz halyndaky entropiýasy suwuk ýagdaýynyňka garanda has uly, kristallik ýagdaýda bolsa, ondan hem uly bolýar. Meselem, suwuň standart entropiýasy $S_{298}^0 = 70,08 J/(K \cdot mol)$, suw bugunyňky bolsa, $S_{298}^0 = 188,72 J/(K \cdot mol)$. Maddanyň entropiýasy onuň amorf ýagdaýynda kristalliki (has tertipleşen) ýagdaýyndaky entropiýasyndan uly bolýar, meselem, aýna görnüşli we kristalliki SO₂ üçin standart entropiýalar, degişlilikde, 46,9 we 42,7 $J/(K \cdot mol)$ -a deňdirler. Grafitiň standart entropiýasy [5,740 $J/(K \cdot mol)$] aý-

ratyn berk gaty gurluşly bilen tapawutlanýan almazyňka $[2,368 \text{ J}/(K \cdot \text{mol})]$ garanda uly bolýar. Molekulada berlen agregat ýagdaýda atomlaryň sany näçe köp bolsa, şonça-da onuň entropiýasy uly bolýar. Meselem, O_3 (gaz) entropiýasy $[238,8 \text{ J}/(K \cdot \text{mol})]$ gaz görnüşli O_2 $[205,4 \text{ J}/(K \cdot \text{mol})]$ we O $[160,9 \text{ J}/(K \cdot \text{mol})]$ entropiýalaryna garanda uly bolýar.

Değişli prosesleriň netijesinde sistemanyň entropiýasynyň üýtgeýşini anyklamak üçin maddalaryň entropiýa bahalaryndan peýdalanylýar. Meselem,



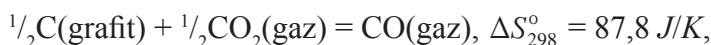
görnüşli himiki reaksiýada sistemanyň entropiýasynyň üýtgemegi aşakdaky ýaly bolar:

$$\Delta S^\circ = (d \cdot S_D^\circ + e \cdot S_E^\circ + \dots) - (a \cdot S_A^\circ + b \cdot S_B^\circ + \dots)$$

ýa-da

$$\Delta S^\circ = \sum S_{\text{önüm}}^\circ - \sum S_{f, \text{ilkibaşky}}^\circ$$

Himiki reaksiýalarda entropiýanyň üýtgemegi barada reaksiýanyň dowamyn-da sistemanyň göwrüminiň üýtgemegi boýunça baha berip bolýar. Meselem,

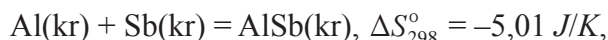


reaksiýasynda sistemanyň göwrümi ulalýar ($\Delta V > 0$), diýmek, entropiýa artýar ($\Delta S > 0$). Wodoroddan we azotdan ammiagyň emele gelşi aşakdaky ýaly bolar:



reaksiýasynda bolsa, sistemanyň göwrümi kiçelýär ($\Delta V < 0$), diýmek, entropiýa kiçelýär ($\Delta S < 0$).

Eger-de reaksiýa gaty maddalaryň arasynda geçýän bolsa, meselem,



onda sistemanyň göwrüminiň hem-de onuň entropiýasynyň üýtgemegi iş ýüzünde amala aşmaýar. Bu ýagdaý gaz görnüşli maddalarynyň mol sany üýtgemeyän proseslere degişlidir, meselem,



Birleşmäniň entropiýasy (S_{298}°) bu birleşmäniň sada maddalardan emele geliş reaksiýasy bilen bilelikde geçýän entropiýa üýtgemesine ($\Delta S_{f,298}^\circ$) deň dälir. Çünki

$$A + B = AB$$

reaksiýa üçin alarys:

$$\Delta S_{f,298}^\circ = S_{AB}^\circ - (S_A^\circ + S_B^\circ).$$

Diýmek, birleşmäniň emele geliş entropiýasy ($\Delta S_{f,AB}^{\circ}$), onuň entropiýasyndan tapawutlanýar, çünki standart şertlerde ýönekeý maddalaryň S_A° we S_B° entropiýalary nola deň dälidirler.

Entropiýanyň sistemadaky ýokarlanmagyny *entropiýa faktory* diýip atlandyrars. Bu faktor temperatura näçe ýokarlandygyça, şonça-da güýçli ýüze çykýar. Entropiýa faktoryna $T \cdot \Delta S$ köpeltmek hasyly arkaly mukdar taýdan baha berip we energiýanyň birliginde (J) aňladýars.

Sistemanyň energiýasynyň peselmegini *energetiki* ýa-da *entalpiýa faktory* diýip atlandyrars. Sistemanyň şeýle tendensiýasy (ymtylyş ugry) mukdar taýdan prosesin ýylylyk effektiniň, ýagny ΔH bahasynyň üsti bilen aňladylýar.

§ 4.4. Gibbs energiýasy we himiki täsirleşmeleriň ugurlary

Sistema öz-özünden, ýagny daşyndan iş ýerine ýetirmezden diňe durnuklylygy pes ýagdaýdan has durnukly ýagdaýa geçip bilýär. Ýokarda seredilip geçilenlerden himiki proseslerde bir wagtda iki sany tendensiýanyň: sistemanyň *entalpiýasyny kiçeldýän*, bölejikleriň berk baglanyşyklaryň hasabyna has çylşyrymly bölejiklere birikmäge ymtylmagynyň hem-de *entropiýany ulaldýan* bölejikleriň biri-birinden daşlaşyp aýrylyşmaga ymtylmagynyň hereket edýändigini gelip çykýar. Başgaça aýdylanda, iki sany gapma-garşylykly faktorlaryň entalpiýa (ΔH) we entropiýa ($T \cdot \Delta S$) faktorlarynyň hereketi ýüze çykýar. Bu gapma-garşylykly tendensiýalaryň (gapma-garşylykly ugurlaryň) hemişelik temperaturada T we basyşda p geçýän proseslerdäki jemleýin effekti *Gibbs energiýasynyň G* (ýa-da *izobara-izotermiki potensialyň*)* üýtgemegini görkezýär:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Gapma-garşylykly ugurlaryň (entalpiýa we entropiýa faktorlarynyň) hemişelik göwrümde geçýän proseslerdäki umumy effekti *izohora potensialyň* üýtgemegini görkezýär:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S.$$

Muňa *Gelmgols funksiýasy* diýilýär.

* Bu ululyk himiki termodinamikany esaslandyryjylaryň biri, amerikan alymy J. Uillard Gibbsiň (1839–1903 ý.ý.) hatyrasyna şeýle atlandyryldy. $\Delta H = \Delta G - T \cdot \Delta S$ deňlemä laýyklykda, ýylylygyň $T \cdot \Delta S$ bölegi tertipsizligi döretmäge gidýär (daş-töwerekdäki gurşawa peýdasyz pytrap ýaýraýar) we sonuň üçin hem işi amala aşyrmak üçin ulanyp bolmaýar; köplenç, oňa *baglanyşan energiýa* diýilýär. Ýylylygyň ΔH bölegi işi ýerine ýetirmek üçin ulanylyp bilner, sonuň üçin hem, Gibbs energiýasy erkin energiýa diýlip hem atlandyrylýar.

Köplenç, izobara-izotermiki potensialy ΔG , ýagny Gibbs energiýasy giňden ulanylýar. Bu potensial teoretiki (nazaryýet) taýdan, ýagny tejribe geçirmezden, bu potensial Gibbs energiýasynyň üýtgemeginiň tebigaty prosesiniň amala aşyrylmagynyň prinsipial taýdan mümkindigi ýa-da mümkin dälidigi barada pikir ýöretmäge (baha bermäge) mümkinçilik berýär.

Prosesiniň prinsipial mümkinliginiň şerti aşakdaky deňsizlikdir:

$$\Delta G < 0.$$

Eger-de hasaplamalar netijesinde $\Delta G < 0$, ýagny otrisatel san bolsa, onda täsirleşme göni ugra geçýär. Başgaça aýdylanda, eger-de Gibbs energiýasy sistemanyň ilkişadaky ýagdaýynda ahyrky ýagdaýyndakydan uly bolsa, onda reaksiýalar özakymyna erkine geçýärler.

Eger-de $\Delta G > 0$, ýagny položitel san bolsa, onda täsirleşme ters ugra (sagdan çep) geçýär. Gibbs energiýasynyň ulalmagy ($\Delta G > 0$) berlen şertlerde prosesiniň öz erkine amala aşmagynyň mümkin dälidigine şaýatlyk edýär. Eger-de

$$\Delta G = 0,$$

bolsa, onda sistema himiki deňagramlylyk ýagdaýynda saklanýar.

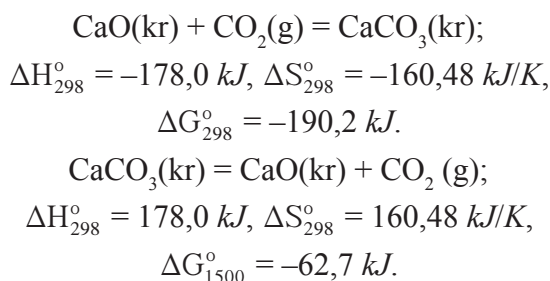
Köpsanly reaksiýalaryň geçiş «bosagasy» $\Delta G \sim 40 \text{ kJ/mol}$ töweregidir.

Entalpiýa we entropiýa faktorlary we prosesiniň ugry. Sistemanyň

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

laýyklykda entalpiýasynyň kiçelmegi we entropiýasynyň ulalmagy, ýagny haçanda $\Delta H < 0$ we $\Delta S > 0$ bolanda prosesiniň öz erkine geçmegine ýardam berýär.

Entalpiýanyň H we entropiýanyň S üýtgemeleriniň tebigatynyň beýleki üýtgeşmelerinde (utgaşmalarynda) prosesiniň mümkinligini ýa-da entalpiýa faktory hem-de entropiýa faktory kesgitleýär. Aşakdaky iki reaksiýa garap geçeliň:



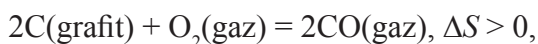
Birinji reaksiýa ekzotermiki bolup, göwrümiň kiçelmegi bilen geçýär. Bu reaksiýanyň mümkindigi ($\Delta G < 0$), entropiýa faktorynyň garşylyklaýyn täsiriniň ($|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ absolýut bahasy boýunça) üstüni örtýän, entalpiýa faktorynyň täsiri bilen kesgitlenilýär.

Ikinji reaksiýa endotermiki bolup, göwrümiň ulalmagy bilen geçýär. Bu reaksiýanyň mümkinligi ($\Delta G > 0$), tersine, entropiýa faktory tarapyndan kesgitlenilýär. Ýokary temperaturada entropiýa faktory entalpiýa faktorynyň üstüni örtýär (ýagny $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$ we reaksiýa özakymyna geçýär.

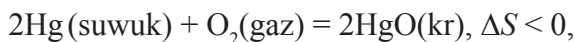
Temperaturanyň reaksiýanyň ugruna bolan täsiri. Temperaturanyň ΔG bolan täsiri

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

deňlemä laýyklykda ΔS -iň alamaty we ululygy bilen kesgitlenilýär. 4.2-nji suratda käbir reaksiýalaryň ΔG -niň temperatura baglylygy görkezildi. Entropiýasynyň ulalmagy bilen bilelikde geçýän



reaksiýasy üçin temperaturanyň ýokarlanmagy bilen bilelikde ΔG -niň otrisatel bahasynyň ulalmagyna eltýär. Ýokary temperaturalaýyn režim prosesiniň geçmegine oňaýly täsir edýär. Entropiýasynyň kiçelmegi bilen bilelikde geçýän



reaksiýasy üçin temperaturanyň ýokarlanmagy bilen bilelikde ΔG -niň otrisatel bahasy kiçelýär. Diýmek, şeýle ýagdaýda ýokary temperaturalaýyn režim prosesiniň geçmegine päsgelçilik döredýär. Degişli temperaturada ΔG položitel baha eýe bolýar we şonda ΔG_f° diýlip, standart ýagdaýdaky 1 mol maddanyň emele gelme reaksiýasyndaky Gibbs energiýasynyň üýtgemegine düşünilýär. Bu kesgitleme standart şertlerde durnukly sada maddanyň standart emele geliş Gibbs energiýasynyň nola deňdigini aňladýar.

Sistemanyň entalpiýasynyň we entropiýasynyň üýtgeýşi ýaly, Gibbs energiýasynyň üýtgemegi prosesiniň ýoluna bagly däl. Şonuň üçin hem,

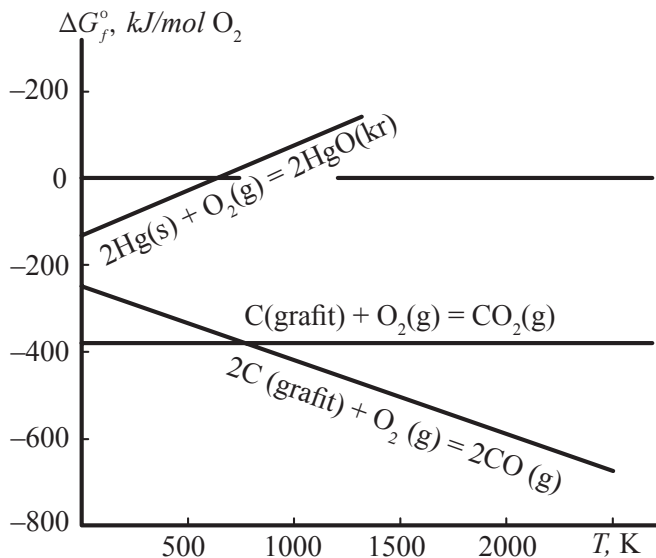
$$aA + bB + \dots = dD + eE + \dots$$

görnüşli reaksiýa üçin standart Gibbs energiýasy ΔG° reaksiýanyň önümleriniň standart emele geliş Gibbs energiýalarynyň reaksiýa ters ugurda geçmeli. 4.2-nji suratdan görnüşi ýaly, bu reaksiýa üçin ΔG -niň alamatynyň üýtgemegi 500 K temperaturada gazanylýar*. Bu temperaturadan ýokarda reaksiýa ters ugurda geçýär:



Şeýlelikde, pes temperaturalaýyn režimde (500 K-e çenli) simap kislorod tarapyndan okislendirilýär, şol bir wagtda ýokary temperaturalaýyn režimde

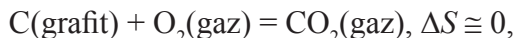
* Eger-de T -nyň ΔH we ΔS bahalaryna bolan täsiri hasaba alynmasa, onda getirilen $\Delta G = f(T)$ baglylyk ýapgytlygy ΔS -iň alamaty bilen kesgitlenilýän gönüçyzygyň deňlemesi bolýar. 4.2-nji suratda $\Delta S > 0$ bolanda, gönüçyzyk aşak gaýdýar, $\Delta S < 0$ bolanda, ýokary galýar.



4.2-nji surat. Kăbir oksidleriň ΔG_f^0 -niň temperatura baglylygy

(500 K-den ýokary temperaturada) bolsa, simabyň oksidi kislorodyň bölünip çyk-magy bilen bilelikde dargayar. Bu prosesleri tejribehanada (laboratoriýada) kislo-rod almak üçin ulanyp bolýar.

Eger-de proses geçende sistemanyň entropiýasy üýtgemese, onda ΔG -niň ba-hasy iş ýüzünde temperatura bagly bolmaýar. Meselem,



reaksiýasy üçin $\Delta G = f(T)$ baglylyk 4.2-nji suratda absissalar okuna iş ýüzünde pa-rallel gönüçyzyk bilen aňladylyar.

Entalpiýanyň kiçelmegi ($\Delta H < 0$) we entropiýanyň ulalmagy ($\Delta S > 0$) bilen geç-ýän prosesler iş ýüzünde *gaýdym*syz bolýar. Bu ýagdaýda haýsy temperatura ula-nylsa-da, ΔG elmydama otrisatel baha eýe bolar.

Gaýdymсыz proseslere meselem, kaliý (V) hloratynyň dargamagy degişlidir:



$$\Delta H_{298}^0 = -89,4 \text{ kJ}, \Delta S_{298}^0 = 494,3 \text{ kJ/K}.$$

Standart emele gelme Gibbs energiýasy. Standart emele gelme Gibbs ener-giýasy ΔG_f^0 diýlip, standart ýagdaýdaky 1 mol maddanyň emele gelme reak-siýasyndaky Gibbs energiýasynyň üýtgemegine düşünilýär. Bu kesgitleme standart şertlerde durnukly sada maddanyň standart emele geliş Gibbs energiýasynyň nola deňdigini aňladýar.

Sistemanyň entalpiýasynyň we entropiýasynyň üýtgeýşi ýaly, Gibbs energiýasynyň üýtgemegi prosesin ýoluna bagly däldir. Şonuň üçin hem

$$aA + bB + \dots = dD + eE + \dots$$

görnüşli reaksiýa üçin standart Gibbs energiýasy ΔG° reaksiýanyň önümleriniň standart emele gelme Gibbs energiýalarynyň jemi bilen ilki başdaky maddalaryň standart emele gelme Gibbs energiýalarynyň arasyndaky tapawuda deňdir:

$$\Delta G^\circ = (d \cdot \Delta G_{f,D}^\circ + e \cdot \Delta G_{f,E}^\circ + \dots) - (a \cdot \Delta G_{f,A}^\circ + b \cdot \Delta G_{f,B}^\circ + \dots)$$

ýa-da

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_{f,\text{önüm}}^\circ - \sum \Delta G_{f,\text{ilkibaşky}}^\circ$$

4.3-nji tablisada getirilen $\Delta G_{f,298}^\circ$ bahalaryndan peýdalanyň, aşakdaky reaksiýanyň ΔG_{298}° -ini hasaplalyň:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{NO(g)} & + & \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} & = & \text{NO}_2\text{(g)} & & \\ 86,58 & & 0 & & 51,5 & & \\ \Delta G_{298}^\circ = \Delta G_{f,\text{NO}_2}^\circ - (\Delta G_{f,\text{NO}}^\circ + \frac{1}{2}\Delta G_{f,\text{O}_2}^\circ) = & & & & & & \\ = 51,5 - (86,58 + 0) = -35,08 \text{ kJ.} & & & & & & \end{array}$$

Tapylan ΔG_{298}° ululyk 1 mol NO_2 emele gelmegi standart şertlerde, ýagny $p_{\text{NO}} = p_{\text{O}_2} = p_{\text{NO}_2} = 101,3 \text{ kPa}$ we $303,9 \text{ kPa}$ umumy basyşda 298 K temperaturada sistemanyň Gibbs energiýasynyň $35,08 \text{ kJ/mol}$ NO_2 peselmegi bilen bilelikde geçjekdigini aňladýar.

Gibbs energiýasynyň bahalaryny prosesin standart däl şertlerinde *prinsipial mümkinliginiň* kriteriýasy hökmünde ulanylanda $\Delta G^\circ > 0$ şerti, prosesin amala aşyrylmagynyň *prinsipial mümkin dälliginiň* kriteriýasy hökmünde ulanylanda, $\Delta G^\circ < 0$ deňsizlik boýunça şert kabul edilmelidir. Eger-de $\Delta G^\circ = 0$ bolan ýagdaýynda, munuň özi, elbetde, hakyky şertde sistemanyň deňagramlylykda boljakdygyny aňlatmaýar. Şeýlelikde, köp halatlarda ΔG° bahalaryny diňe reaksiýalaryň ugruna, takmynan, baha bermek üçin ulanyp bolar.

Käbir maddalaryň standart emele gelme Gibbs energiýasy ($\Delta G_{f,298}^{\circ}$)

Madda	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ kJ/mol	Madda	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ kJ/mol
Al(g)	288,7	H ₂ O(s)	– 237,24
Al ³⁺ (er)	– 490,5	H ₂ SO ₄ (s)	– 814,2
Al ₂ O ₃ (kr)	– 1582,0	K ⁺ (er)	– 281,3
Al ₂ (SO ₄) ₃ (kr)	– 3101,0	KCl(kr)	– 408,0
Ba ²⁺ (er)	– 561,1	KClO ₃ (kr)	– 289,9
BaSO ₄ (kr)	– 1353,0	KNO ₃ (kr)	– 393,1
C(almaz)	2,833	KOH(kr)	– 380,2
CH ₄ (g)	– 50,79	MgSO ₄ (kr)	– 1158,7
CO(g)	– 137,14	MgSO ₄ · 7H ₂ O(kr)	– 2868,0
CO ₂ (g)	– 394,38	N(g)	455,5
CaCl ₂ (kr)	– 750,2	NO(g)	86,58
CaCO ₃ (kr)	– 1128,8	NO ₂ (g)	51,5
CaF ₂ (kr)	– 1161,9	NO ₃ [–] (er)	– 111,7
CaO(kr)	– 604,2	Na(g)	77,3
Ca(OH) ₂ (kr)	– 896,8	Na ⁺ (g)	575,6
Cl(g)	105,3	NaCl(kr)	– 384,0
Cl [–] (g)	– 239,9	NaOH(kr)	– 380,7
Cl [–] (er)	– 131,4	Na ₂ SO ₄ (kr)	– 1266,8
H(g)	203,3	O(g)	231,8
H ⁺ (g)	1516,99	O ₃ (g)	162,7
H ⁺ (er)	0	OH [–] (er)	157,4
HBr(g)	– 53,2	S(monoklin)	0,188
HCl(g)	– 94,79	SO ₂ (g)	– 300,4
HF(g)	– 272,8	SO ₃ (g)	– 370,0
HI(g)	1,78	SO ₃ (s)	– 368,04
H ₃ N(g)	– 16,7	SO ₄ ^{2–} (er)	– 744,93
HNO ₃ (s)	– 80,3	ZnO(kr)	– 320,88
H ₂ O(g)	– 228,61	ZnO ₂ (kr)	– 1042,8



V bap. HIMIKI REAKSIÝALARYŇ TIZLIGI

§ 5.1. Himiki reaksiýalaryň tizligi

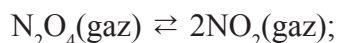
Himiki reaksiýany doly derejede teswirlemek üçin onuň wagta görä geçişiniň kanunalaýyklyklaryny, ýagny onuň tizligini we jikme-jik mehanizmini bilmek zerur bolup durýar. Himiki öwrülişikleriň tizligini we mehanizmini himiýanyň aýratyn wajyp bölümi – *himiki kinetika* öwrenýär. Ol himiki prosesleriň wagta görä hil we mukdar taýdan üýtgemeginiň meselelerine garaýar.

Materiýanyň beýleki hereketleri ýaly, himiki täsirleşmäniň geçişi hem dürli tizliklerde bolup bilýärler. Käbir täsirleşmeler, meselem, partlama sekundyň ülsüniň dowamynda başgalary bolsa birnäçe sagatlap, günläp, ýyllap geçýär (meselem, poslama, mineral emele gelme we ş.m.). Ýöne şol bir maddalaryň arasynda bolup geçýän täsirleşmeler hem geçiş şertlerine görä haýal ýa-da çalt bolup bilerler. Meselem, temperaturanyň ýokarlanmagy we beýleki şertleriň üýtgemegi himiki täsirleşmäniň tizligini üýtgedýär. Täsirleşmeler, adaty, birmeňzeş fazada we dürli fazada bolup bilerler. Bir fazada bolup geçýänlere *gomogen reaksiýalar*, dürli fazada bolup geçýänlere bolsa, *geterogen reaksiýalar* diýilýär. *Faza* diýlip, sistemanyň üst-ýüz çägi bilen aralaşýan bölegine aýdylýar. Gomogen reaksiýalara suwuk+suwuk, gaz+gaz arasynda, ýagny bir fazada geçýän täsirleşmeler degişlidirler. Geterogen täsirleşmelere bolsa, fazaara suwuk+gaty, gaz+gaty, suwuk+gaz halda geçýän täsirleşmeler girýärler. Gomogen täsirleşme sistemanyň ähli göwrümünde geçýär. Meselem, suwuk erginlerde, gaz halyndaky maddalar arasynda we ş.m. Bularda täsirleşme sistemanyň ähli göwrümünde endigan halda geçýär. Geterogen sistemada bolsa, täsirleşme gaty maddanyň üst-ýüz gatlagynda bolup geçýär. Şonuň üçin hem, himiki reaksiýanyň tizligi täsirleşýän maddalaryň wagt birliginde konsentrasiýasynyň üýtgemegi bilen kesgitlenýär.

Himiki reaksiýanyň tizligi diýlip, göwrüm birliklerinde (gomogen reaksiýalarynda) ýa-da fazalaryň bölünme üst-ýüzüniň birliginde (geterogen reaksiýalarda) wagt birliginde bolup geçýän reaksiýanyň elementar aktlarynyň sanyna aýdylýar. Reaksiýanyň tizligi, adaty, reaksiýanyň başky ýa-da ahyrky önümleriniň haýsy hem bolsa, biriniň konsentrasiýasynyň wagt birliginde üýtgemegini häsiýetlendirýär we köplenç, $\text{mol/sm}^3 \cdot \text{min}$ -de aňladylýar.

Reaksiýanyň tizligi barada sistemanyň haýsy hem bolsa bir häsiýeti, reňkiniň, elektrik geçirijiliginiň, basyşyň, spektriň we ş.m. üýtgeýiş tizligi boýunça hem baha berse bolýar. Mysal üçin:

a) reňkiň üýtgemegi



b) göwrümiň üýtgemegi



ç) gaty maddanyň massasynyň üýtgemegi



Eger-de τ_1 we τ_2 wagt pursatlarynda ilkibaşdaky maddalaryň biriniň konsentrasiýalary c_1 we c_2 bolsa, onda τ_1 we τ_2 wagt interwalyndaky ortaça \bar{v} tizligi aşadaky ýaly aňladýarys:

$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta \tau}.$$

Reaksiýanyň gidişine baglylykda ($\tau_2 - \tau_1 > 0$) reagentleriň konsentrasiýasy azalmak bilen bolýar, şoňa laýyklykda $c_2 - c_1 < 0$, eger-de reaksiýanyň tizliginiň elmydama položitelidigi göz önünde tutulsa, onda deňlemäniň sag tarapynda minus alamatyny goýmak bolýar. Gürrüň ilkibaşdaky maddanyň konsentrasiýasynyň azalmagy barada bolansoň, şeýle ýagdaýda konsentrasiýanyň üýtgemegi minus alamaty bilen alynýar.

Himiki prosesleriň gidişinde maddalaryň konsentrasiýalary üznüksiz üýtgeýär. Şonuň üçin hem, reaksiýanyň berlen pursadyndaky tizliginiň ululygyny, ýagny *reaksiýanyň pursatlaýyn tizligini* bilmek zerur bolup durýar. Ol differensial formada konsentrasiýanyň wagt boýunça birinji önümi arkaly şeýle aňladylýar:

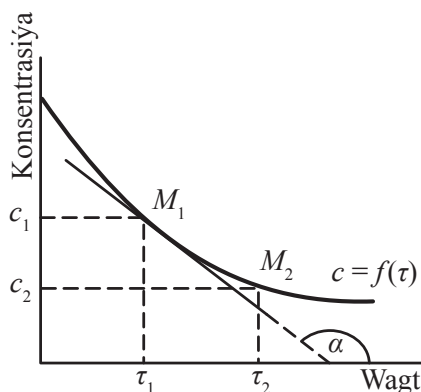
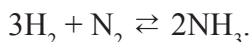
$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}.$$

Eger-de reaksiýanyň tizligi onuň önümleriniň biriniň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy arkaly bahalanýan bolsa, onda konsentrasiýanyň wagt boýunça birinji önümi plýus alamaty bilen alynýar.

5.1-nji suratda ilkibaşdaky maddanyň konsentrasiýasynyň wagta baglylygynyň grafigi-çyzgysy getirildi. Wagtyň her bir pursadynda (meselem, τ_1) reaksiýanyň pursatlaýyn tizligi egri çyzygyň egrelme burçunyň tangensine deňdir: $v = \text{tg } \alpha$.

Himiki reaksiýalaryň tizlikleriniň öwrenilmegi we şuňa meňzeş grafikleriň analizi reaksiýalaryň mehanizmleri baradaky gymmatly maglumatlary almaklyga mümkinçilik berýär.

Reaksiýanyň tizligi kesgitlenilende, ony mukdar taýdan aňlatmagyň reagentleriň haýsy hem bolsa biriniň ýa-da reaksiýanyň önüminiň konsentrasiýasynyň üýtgemegine bagly bolýandygyny bellemek gerek, mysal üçin:



5.1-nji surat. Reaksiýanyň prosesinde ilkibaşdaky alnan maddanyň konsentrasiýasynyň üýtgemegi

Berlen reaksiýada 1 mol N_2 , 3 mol H_2 täsirleşmegi netijesinde 2 mol NH_3 emele gelýär. Şoňa görä-de, azotyň N_2 , wodorodyň H_2 ýa-da ammiagyň NH_3 konsentrasiýalarynyň üýtgemegine laýyklykda, reaksiýanyň tizligi dürli bolýar, ýöne olaryň özara gatnaşyklaryna 1 : 3 : 2 bagly bolýar.

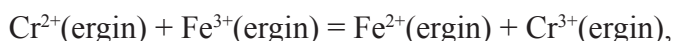
Erginlerde geçýän reaksiýalaryň geçiş tizligini bellibir wagt aralygynda reagentleriň ýa-da reaksiýanyň önümleriniň konsentrasiýasyny kesgitlemek arkaly amala aşyrmak bolar.

§ 5.2. Himiki reaksiýanyň tizligine täsir edýän faktorlar

Himiki reaksiýalaryň tizligine täsir edýän wajyp faktorlara reagirleşýän maddalaryň tebigaty, olaryň konsentrasiýalary, temperatura, basyş (gazlar üçin), sistemada katalizatorlaryň bolmagy, reagentleriň we emele gelýän önümleriň kristalliki gurluşlary, täsirleşýän gaty maddalaryň üst-ýüz meýdany, daşky şertler degişlidir. Şu faktorlara seredip geçeliň.

Reaksiýanyň tizliginiň reagirleşýän maddalaryň tebigatyna baglylygy. Täsirleşýän maddalaryň tebigaty tizlige uly täsir edýär. Meselem, H_2 bilen F_2 örän işjeň täsirleşýärler. Emma H_2 bilen Br_2 hatda gyzdyrylanda hem haýal täsirleşýärler. Munuň sebäbi wodorodyň ftora bolan işjeňligi brom bolan işjeňlikden has güýçli bolýandygynydyr.

Özaratäsirleşmegiň tizligine reagentiň tebigatyna baglylygyny iki reaksiýanyň üsti bilen hem deňeşdirip görelin:



Birinji reaksiýa ikinjä garanyňda örän tiz geçýär. Birinji reaksiýanyň geçmeginde iki ionyň gatnaşmagynda özara elektron alnan hem-de berlen bolsa, ikinji reaksiýada dört ion, ýagny demriň üç iony we nitrat NO_3^- özaratäsirleşýärler, üstesine-de, NO_3^- nitrat-iondaky himiki baglanyşygyň täzelenmegi bolup geçýär.

Reaksiýanyň tizliginiň reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyna baglylygy. Täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýalary hem tizlige uly täsir edýär, çünki reagentleriň konsentrasiýasynyň täsiri reaksiýa girýän maddalaryň özaratäsirleşmesiniň netijesi bolup durýar. Sebäbi maddalaryň konsentrasiýasy näçe uly bolsa, olaryň molekulalarynyň arasyndaky çaknyşmak hem has uly bolýar, ýagny bellibir göwrümde özaratäsirleşýän bölejikleriň (molekulalaryň, ionlaryň) köpelmegi, olaryň ýygy-ýygýdan duşuşmagyna (biri-birlerine urulmagyna) getirýär, ýagny

himiki reaksiýanyň tizligi artýar. Şonuň üçin hem, reaksiýanyň tizligi reagirleşýän maddalaryň molekulalarynyň sezewar bolýan urgularynyň sanyna proporsionaldyr.

Eger-de özara himiki täsirleşmäge birnäçe dürli bölejikler gatnaşýan bolsa, onda şol bölejikleriň özara duşuşygy, olaryň önümleriniň konsentrasiýalaryna proporsionaldyr.

Bu baglanyşyklar 1867-nji ýylda himiki özaratäsirleşmegiň tizligini, reagentleriň konsentrasiýasynyň täsir etmegini, reaksiýanyň geçiş derejesini teswirleýän, himiki kinetikanyň esasy kanuny bolan *massalaryň özaratäsirleşme kanunynyň* (ýa-da täsirleşýän massalar kanunynyň) açylmagyna getirdi. Ol kanuna görä, *hemişelik temperaturada himiki täsirleşmäniň tizligi täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyna göni proporsionaldyr.*

§ 5.3. Reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi

Sada gomogen himiki reaksiýalaryň tizligi reaksiýa girýän maddalaryň konsentrasiýasyna göni proporsionaldyr. Meselem, ýönekeý



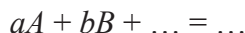
reaksiýanyň tizligi A maddanyň konsentrasiýasynyň B maddanyň konsentrasiýasyna köpeltmek hasylyna göni proporsionaldyr. A we B maddalaryň konsentrasiýalaryny, degişlilikde, $[A]$ we $[B]$ arkaly belgiläp,

$$v = k \cdot [A] \cdot [B],$$

görnüşde ýazsa bolar, bu ýerde k – berlen reaksiýanyň *tizliginiň* hemişeligi diýlip atlandyrylýan proporsionallyk koeffisiýentidir. Ol diňe maddanyň tebigatyna we temperatura baglydyr.

Tejribe arkaly açylan massalaryň täsirleşme kanuny (K. M. Guldberg we P. Waage, 1864–1867 ý.ý.) aşakdaky ýaly teswirlenýär: *temperatura üýtgeşsiz bolanda, himiki reaksiýanyň tizligi reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyna deňdir; üstesine-de, konsentrasiýalaryň her biri reaksiýanyň deňlemesinde berlen maddanyň formulasynyň önünde duran koeffisiýente deň bolan derejede köpeltmeklige gatnaşýar.*

Massalaryň özaratäsirleşme kanunynyň deňlemesini almak üçin himiki reaksiýanyň deňlemesini umumy görnüşde ýazalyň:



Onda massalaryň özaratäsirleşme kanunyny reaksiýanyň deňlemesindeki koeffisiýentleri tizligiň deňlemesinde degişli konsentrasiýanyň dereje görkezijileri hökmünde alyp,

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \dots$$

görnüşde ýazsa bolar. Meselem, azotyň oksidiniň okislenme



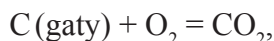
reaksiýasynyň tizligi

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Tizligiň konstantasynyň k ululygy reagirleşýän maddalaryň tebigatyna, temperatura we katalizatorlaryň gatnaşmagyna baglydyr, ýöne maddalaryň konsentrasýasyna bagly däldir.

Eger-de $c_A = c_B = 1 \text{ mol/L}$ diýlip kabul edilse, onda $k = v$, ýagny reaksiýa girýän maddalaryň konsentrasýalary bire deň bolsa, tizligiň konstantasy mukdar taýdan reaksiýanyň tizligine deňdir.

Reaksiýalaryň tizliginiň reagentleriň konsentrasýasyna baglylygy, himiki kinetikanyň esasy kanunynda aňladylýan gazlaryň garyndysyna, erginlere degişli bolup reaksiýalara gatnaşýan gaty fazaly maddalara degişli däldir. Geterogen reaksiýalarda massalaryň täsirleşme kanunyňyň deňlemesine diňe gaz fazasynda ýa-da erginde saklanýan maddalaryň konsentrasýalary girýärler. Gaty fazadaky maddanyň konsentrasýasy, adaty, hemişelik ululyk bolýar we şonuň üçin hem, tizligiň konstantasyna girýär. Meselem,



reaksiýa üçin massalaryň täsirleşme kanuny aşakdaky ýaly ýazylyr:

$$v = k' \cdot \text{const} \cdot [\text{O}_2] = k \cdot [\text{O}_2],$$

çünki görşümüz ýaly, gaty maddalarda täsirleşme olaryň diňe üst-ýüz gatlagynda geçýär we olaryň konsentrasýasy hemişelik bolýar, bu ýerde ululyk $k = k' \cdot \text{const}$. Bularda täsirleşmäni çaltlandyrmak üçin maddalaryň galtaşýan üst-ýüzüni ulaltmaly. Munuň üçin ol maddalar, adaty, owardylýar, garyşdyrylýar. Sebäbi, şol bir mukdardaky madda näçe ownujak bolsa, şonça-da onuň üst-ýüz gatlagynyň meýdany uly bolýar.

Gaty maddalaryň gatnaşmagynda reaksiýalaryň tizligi, özaratäsirleşmegi olaryň garyşma derejesine, kristallik gözenekleriniň gurluşyna baglydyr, çünki şol gözenekdäki islendik üýtgeşmeler, reaksiýa girýän gaty maddalaryň reaksiýa bolan ukybyna täsir edýär.

Reaksiýanyň molekulýarlylygy. Reaksiýanyň elementar aktynda bir, iki ýa-da üç molekula gatnaşyp biler. Şu alamat, ýagny täsirleşmä gatnaşýan molekulalaryň sany boýunça reaksiýalar mono-, bi- we trimolekulýar (degişlilikde, bir iki we üç molekulýar) bolup bilýärler.

Köpsanly bölejikleriň bir wagtda çaknyşmagynyň ähtimallygy örän kiçi, şonuň üçin hem, üç molekulýar reaksiýalar juda seýrek duş gelýärler.



Reaksiýa gatnaşýan maddalaryň ýanynda gelýän koeffisiýentleriň jemi bolsa täsirleşmäniň tertibini aňladýar. Meselem, (1) reaksiýa 1-nji tertipli; (2) reaksiýa bolsa, 2-nji tertiplidir. Täsirleşmäniň tizligine temperatura hem uly täsir edýär.

Reaksiýanyň tizliginiň temperatura baglylygy. Köpsanly tejribelerden alnan maglumatlardan görnüşi ýaly, temperaturanyň ýokarlanmagy, köp halatlarda, himiki reaksiýalaryň tizligini artdyrýar. Reaksiýanyň tizliginiň aýratyn hem gomo-gen düzümi bolan reaksiýalarda temperatura (t) baglylygy Want-Goffuň düzgüni bilen kesgitlenilýär: oňa laýyklykda *temperaturanyň her gezek on gradus ýokarlanmagy himiki reaksiýanyň tizligini, takmynan, $2 \div 4$ esse artdyrýar*. Bu düzgüniň matematiki aňlatmasy aşakdaky ýaly ýazylýar:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad \text{ýa-da} \quad \frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}},$$

bu ýerde v_1 – reaksiýanyň başlangyç T_1 temperaturadaky tizligi, v_2 – reaksiýanyň T_2 temperaturadaky tizligi, γ – reaksiýanyň temperatura koeffisiýenti. Reaksiýanyň tizliginiň temperaturanyň ýokarlanmagy bilen artmagy *reaksiýanyň tizliginiň temperatura koeffisiýenti* arkaly, ýagny temperatura her 10° , ýagny $\Delta T = 10^\circ$, galanda reaksiýanyň näçe esse ulalýandygyny görkezýän san bilen häsiýetlendirmek kabul edildi. Adatça, γ reaksiýalaryň köpüsi üçin $2 \div 4$ aralygynda bolýar. Meselem, temperatura 0°C -dan 100°C -a çenli ýokarlandyrylanda we başlangyç tizlik $v_1 = 1$, koeffisiýent $\gamma = 2$ bolanda, reaksiýanyň ahyrky tizligi

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 1 \cdot 2^{\frac{100 - 0}{10}} = 2^{10} = 1024,$$

esse köpeler.

Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen reaksiýanyň tizliginiň artmagy sistemada işjeň (täsirleşmä ukyply) molekulalaryň sanynyň köpelmegi bilen düşündirilýär. Temperatura ýokarlananda molekulanyň hereketiniň tizligi artýar we degişlilikde, olaryň arasynda özara çaknyşmalaryň sany köpeliýär. Şonuň netijesinde hem reaksiýanyň tizligi artýar. Molekulalar gerek bolan işjeňlige eýe bolýarlar. Başgaça aýdylanda, temperaturanyň arifmetiki progressiýada ýokarlanmagy bilen, reaksiýalaryň tizligi geometriki progressiýa bilen artýar. Şol molekulalaryň energiýasy ilki başdaky başlangyç maddalaryň atomlarynyň arasyndaky baglanyşygy üzmäge (bozmaga) ýa-da ony gowşatmaga ýeterlik bolýar we netijede, olar täze maddanyň molekulalaryny emele getirýärler. Şonuň üçin hem, her bir himiki reaksiýanyň kes-

gitli energiýa päsgelçiligi bardyr. Bu päsgelçiligi ýeňip geçmek üçin molekulalaryň bellibir işjeňlilik energiýasy gerekdir.

Molekulalaryň öz aralarynda çaknyşyp, täze maddany emele getirmek üçin zerur bolan energiýa mukdaryna *işjeňlilik energiýasy* E_i diýilýär.

Köplenç ýagdaýda, işjeňlilik energiýasynyň bahasy molekulalaryň ortaça energiýasyndan ýokarydyr.

Temperaturanyň artmagy bilen işjeň molekulalaryň sany köpelip, soňra reaksiýanyň tizliginiň artmagyna getirýär.

Reaksiýalaryň tizliginiň temperatura bolan ýokary duýgurlygyny näme bilen düşündirmek bolýar? Şeýle göräýmäge ol molekulalaryň özara duşuşmagyny (biri-birlerine urulmagyny) tizleşdirýän ýaly, emma bu beýle däl. Hasaplamalara görä, temperaturanyň her bir 10° galdyrylmagy bilen molekulalaryň özara duşuşygy $1,6\%$ artýar, olaryň reaksiýa girýän molekulalarynyň sany $200 \div 400\%$ ýokarlanýar.

Bu tapawudy düşündirmek üçin S.Arrenius şeýle pikiri öňe sürýär, ýagny temperaturanyň ýokarlanmagy bilen aktiw molekulalaryň sany köpeliýär ýa-da molekulalaryň duşuşýanlary reaksiýanyň önüminiň emele gelmegine getirýär (effektiw çaknyşyk). Onuň pikirine görä, effektiw çaknyşygyň paýy L , olaryň sanynyň (n_{ef}) umumy çaknyşygyň (n) sanyna bolan gatnaşygy, temperaturanyň üýtgemegine bagly bolup durýar.

$$L = \frac{n_{\text{eff}}}{n} = e^{-\frac{E_i}{R \cdot T}},$$

bu ýerde e – natural logarifmiň esasy ($e=2,718$), E_i – işjeňlilik energiýasy (J/mol), R – uniwersal gaz hemişeligi $R=8,31434 J/(K \cdot mol)$, T – termodinamiki absolyút temperatura (K).

Himiki reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi k bilen işjeňlilik energiýasynyň E_i arasyndaky arabaglanyşyk S.Arreniusyň deňlemesi arkaly aňladylýar:

$$k = Z \cdot P \cdot e^{-\frac{E_i}{R \cdot T}},$$

bu ýerde Z – birlik göwrümde molekulalaryň bir sekundaky çaknyşma sany, E_i – işjeňlilik energiýasy (J/mol), P – steriki köpeldiji, R – uniwersal gaz hemişeligi $R=8,31434 J/(K \cdot mol)$.

Deňlemeden görnüşi ýaly, E_i aňlatmanyň dereje görkezijisinde ýerleşýär, şonuň üçin hem, onuň ululygynyň sähelçe kiçelmegi reaksiýanyň tizliginiň birnäçe gezek ýokarlanmagyna getirýär.

Işjeňlilik energiýasy – molekulalaryň effektiw (netijeli) çaknyşyk üçin zerur bolan energiýadyr. Elbetde, ol köplenç ýagdaýda, molekulanyň ortaça energiýasyndan artyk bolýar. Bu energiýa $40 \div 120 kJ/mol$ bolan himiki reaksiýalar ölçäp bolýan tizlikde geçýärler.

§ 5.4. Kataliz we katalizatorlar barada düşünje

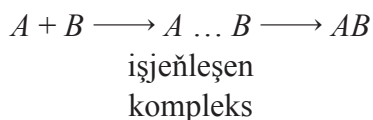
Tizlige käbir maddalaryň goşulmagy hem uly täsir edýär. Himiki reaksiýalaryň tizligine effektiw (netijeli) täsirleşmegiň bir görnüşi himiki tizligi artdyran, ýöne özi önümiň düzümine girmeyän maddalaryň – katalizatorlaryň ulanylmagydyr.

Himiýa amalyýetinde himiki reaksiýanyň tizligini artdyrmagyň has giňden ýaýran usullarynyň biri *katalizdir*. Katalizatorlaryň gatnaşmagy täsirleşmeleriň tizligini güýçli artdyrýar. Başgaça aýdylanda, reaksiýanyň gidişinde katalizatorlar geçýän himiki prosese, reagent görnüşinde hem işjeň gatnaşýar. Ýöne reaksiýanyň ahyrynda olaryň arasynda prinsipial tapawut bolýar, ýagny reagentler reaksiýanyň önümine öwürmek bilen düzümini üýtgedýärler, katalizatorlar bolsa öňki görnüşine geçýär. Köplenç halatlarda, katalizatorlar reaksiýany tizleşdirýär, käbir ýagdaýlarda bolsa prosesi tizleşdirmän, eýsem, tersine haýalladýar. Katalizatorlaryň gatnaşmagynda himiki reaksiýalary tizleşdirmek hadysasyna – *kataliz*, haýallaşdyrmak hadysasyna *ingibirleme* diýilýär. Reaksiýanyň tizligini peseldýän maddalara bolsa, *ingibitorlar* diýilýär. Olar käbir zyýanly himiki hadysalaryň tizligini peseltmek üçin goşulýarlar, meselem, poslamanyň we ş.m. garşysyna ulanylýar.

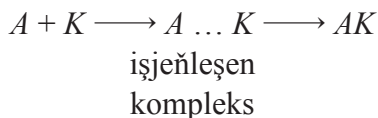
Katalizatoryň gatnaşmagynda jemleýin reaksiýanyň geçýän ýoly üýtgeýär, şol sebäpli hem onuň tizligi üýtgeýär. Belläp geçişimiz ýaly, *katalizatorlar* – reaksiýanyň tizligini reaksiýanyň komponentleri bilen himiki aralyk özaratäsirleşmä gatnaşmagynyň hasabyna üýtgedýän, ýöne aralyk özaratäsirleşmäniň her bir siklinden soň öz himiki düzümini dikeldýän maddalardyr. Katalitiki reaksiýalaryň aglabasynda katalizatoryň täsiri onuň reaksiýanyň işjeňlilik energiýasyny peseltmegi bilen düşündirilýär, ýagny katalizlenýän reaksiýanyň tizliginiň ýokarlanmagy reaksiýanyň täze ýolunyň işjeňlilik energiýasynyň pes bolmagy bilen baglanyşyklydyr.

Katalizatoryň gatnaşmagynda reaksiýa, katalizatory ulanylmazdan geçýän başga, energetiki taýdan has oňaly we elýeter aralyk basgançaklaryň (stadiýalaryň) üstünden geçýär. Başgaça aýdylanda, katalizatoryň gatnaşmagynda işjeňleşdirilen kompleksler ýüze çykýar. Üstesine-de, olaryň emele gelmegi üçin katalizatorsyz işjeňleşdirilen kompleksleriň döremegine zerur bolan energiýadan az energiýa gerek bolýar. Şeýlelikde, reaksiýanyň işjeňlilik energiýasy aşaklaýar; käbir çaknyşmak üçin energiýasy ýeterlik bolmadyk molekulalar işjeňleşýärler.

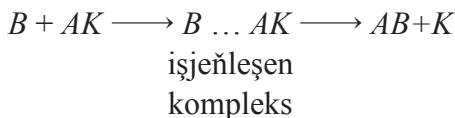
Katalizlenýän reaksiýanyň tizliginiň onuň aýratyn alnan stadiýalarynyň işjeňlilik energiýasynyň peselmeginiň hasabyna üýtgemegini aşakdaky mysalda görmek bolar. Goý, *A* we *B* maddalaryň arasynda *AB* birleşmäniň emele gelmegi bilen özaratäsirleşme mümkin diýeliň ($\Delta G < 0$):



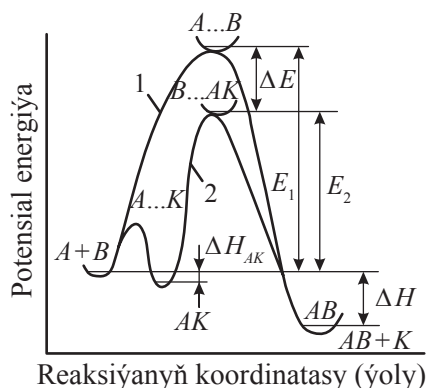
Ýöne işjeňlilik energiýasynyň ýokary bolanlygy sebäpli, bu reaksiýa juda pes bolup, iş ýüzünde nola deň bolan tizlikde geçýär. Goý, başga bir tarapdan, A madda bilen (täsirleşýän maddalaryň tebigatynyň, diýmek, işjeňlilik energiýasynyň başgalygy sebäpli) AK birleşme emele getirip, ýeňillik bilen özaratäsirleşmä girýän üçünji K madda (katalizator) tapyldy diýeliň:



AK birleşme B madda bilen (ýene-de täsirleşýän maddalaryň tebigatynyň başgalygy we işjeňlilik energiýasynyň pesligi sebäpli) AB birleşme hem-de K emele getirip, ýeňillik bilen özaratäsirleşýär:



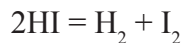
Soňky iki deňlemäni jemläp alarys: $A + B = AB$, ýagny reaksiýanyň netijesinde katalizator üýtgeşsiz galýar.



5.2-nji surat. Katalizatorsyz we onuň gatnaşmagynda geçýän reaksiýanyň energetiki gurluşy

5.2-nji suratda reaksiýanyň katalizatorsyz (1-nji egri çyzyk) we katalizatoryň gatnaşmagynda (2-nji egri çyzyk) geçendäki energetiki diagrammasy getirildi. Katalizatoryň gatnaşmagynda reaksiýanyň işjeňlilik energiýasynyň ΔE ululyga peselýändigini aýdyň görüňýär.

Katalizatoryň prosesiniň işjeňlilik energiýasynyň aşaklamagyna bolan täsirini wodorodyň ýodidiniň



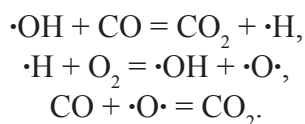
dargama reaksiýasyndan alnan maglumatlar bilen görkezýäris:

	$E_p, \text{kJ/mol}$
Katalizatorsyz	168
Katalizator Au	105
Katalizator Pt	59

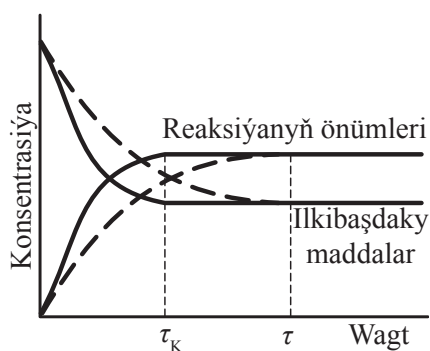
Işjeňlilik energiýasynyň reaksiýanyň tizliginiň konstantasynyň aňlatmasynda otirisatel dereje görkezijisine girýändigini üçin, hatda işjeňlilik energiýasynyň uly bolmadyk ululyga çenli peselmegi reaksiýanyň örän uly tizligine alyp barýar. Meselem,

seredilen reaksiýanyň işjeňlilik energiýasynyň 40 kJ-a çenli kiçelmegi reaksiýanyň tizliginiň 500 K-de 30 000 esse ýokarlanmagyna laýyk gelýär.

Käbir reaksiýalarda erkin radikallar bilen üpjün edilýär, netijede, reaksiýa zynjyrlaýyn mehanizm boýunça geçýär. Meselem, CO-nyň kislorod bilen okislenme reaksiýasy ($2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$) köp derejede suw bugunyň gatnaşmagy netijesinde tizlenýär, bu tizlenme bolsa, $\cdot\text{OH}$ we $\cdot\text{H}$ erkin radikallaryň gatnaşmagynda zynjyrlaryň uzalyp ösmegi netijesinde bolup geçýär:

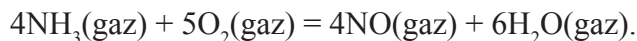


Katalizator himiki deňagramlylygyň ýagdaýyna täsir etmeýär, çünki ol göni we ters prosesleri deň derejede tizleşdirýär. Katalizator diňe himiki deňagramlylygyň gazanylmagyny tizleşdirýär. 5.3-nji suratdan görnüşi ýaly, sistemanyň komponentleriniň deňagramlylyk konsentrasiýasyna katalizatorsyz (τ) ýagdaýyndaka garanda, katalizatoryň gatnaşmagynda (τ_k) tiz ýetilýär.



5.3-nji surat. Himiki deňagramlylygyň katalizatorsyz we onuň gatnaşmagynda gazanylýan wagty

Katalizatorlaryň ähmiýetini görkezýän bir tejribä seredip geçeliň. Eger-de açyk ýerleşdirilen konsentrlenen ammiak ergininiň üstüne, oň gyzdyrylan platinanyň simi goýberilende, ep-esli wagtlap onuň gyzylygy öçmeýär. Platinany ýokary temperaturada saklamak üçin gerek bolan energiýa nireden alynýar? Ony düşündirmek kyn däl. Platinanyň gatnaşmagynda ammiak howanyň kislorody bilen täsirleşip başlaýar. Ol reaksiýa energiýa çykarmak bilen (ekzotermiki) geçýär, $\Delta Q = 906 \text{ J/mol}$:



Platinanyň gatnaşmagynda geçýän reaksiýadan bölünip çykýan ýylylyk, katalizatoryň ýokary temperaturasyny saklaýar.

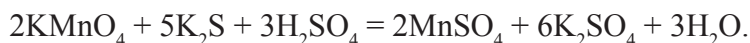
Katalizatoryň we reagirleşýän maddalaryň agregat ýagdaýyna baglylykda kataliziň *gomogen* we *geterogen* görnüşleri bolýar. Kataliziň görnüşlerine degişlilikde, *gomogen* (bir fazaly), *geterogen* (dürli fazaly) katalizatorlar bolýar. Gomo-gen katalizde täsirleşýän maddalar (reagentler), reaksiýanyň önümleri we katalizator bir faza görnüşinde (gaz ýa-da suwuk halnda) bolýarlar. Bu ýagdaýda katalizator bilen reagentiň arasynda üst tapawudy bolmaýar. Geterogen katalizde bolsa, katalizator, köplenç, gaty halda bolýar. Geterogen katalizde katalizatoryň üst-ýüzüniň

uly ähmiýeti bolýar: ol näçe uly bolsa şonça-da täsirleşme gowy geçýär. Geterogen kataliziň mehanizmini aralyk birleşmeleriň we üst-ýüz adsorbsiýa nazaryýeti (teoriýasy) arkaly, ýagny katalizatoryň üst-ýüzüniň täsirleşýän maddalary özüne çekip, siňdirmegi we aralyk birleşmeleriň emele gelmegi bilen düşündirilýär.

Gomogen kataliziň mysaly hökmünde wodorodyň peroksidiniň suw ergininde suwa hem-de kisloroda katalitiki dargamagyny, CO-nyň (gaz fazasynda suw buglarynyň gatnaşmagynda) kislorod arkaly okislenme reaksiýasyny, şeýle hem biologiki proseslerdäki dürli hili fermentleriň täsirini getirip bolar. Wodorodyň perekinsiniň dargamagyny katalizirleýän $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MnO_4^{2-} ionlar onuň bilen soňra kislorodyň bölünip çykmagy bilen dargaýan aralyk birleşmeleri emele getirýär.

Geterogen kataliz himiýa senagatynda örän giňden ulanylýar. Geterogen kataliziniň aýratynlygy katalizator (adatça, gaty madda) reagentlerden we reaksiýanyň önümlerinden tapawutlylykda, başga fazada bolýar. Reaksiýanyň dowamynda gaty maddanyň üstünde üýtgeşmeler geçip başlaýar, ol üýtgeşmelere, aýdaly, himiki baglanyşygy emele getirip bilmeýän erkin elektron jübütleri dürli hili täsir edip bilerler. Reagentiň molekulalary şol elektronlar bilen ýeňil täsir edip emele gelýän gowşak baglanyşygyň hasabyna katalizatoryň üstünde saklanýar. Onuň netijesinde, molekulanyň öz içindäki baglanyşyk şeýle bir gowşaýar ol molekulanyň dargamagyna ýa-da işjeň radikalyň emele gelmegine getirýär. Gaty maddalaryň üst-ýüzi reagentleri näçe gowy siňdirýän bolsa we reaksiýanyň önümlerini az saklaýan bolsa, olaryň katalizatorlyk işjeňligi şonça-da ýokarydyr. Edil şonuň ýaly hem reagentiň energetiki ýagdaýyny üýtgedip, katalizator olar bilen durnukly himiki baglanyşyk emele getirmeli däl. Ammiagyň sintezi (katalizator demir), SO_2 -niň SO_3 -e çenli oksidlenmegi (katalizator platina ýa-da wanadiý oksidi) we ş.m. heterogen katalitiki proseslerdir.

Kataliziň *autokataliz* diýlip atlandyrylýan aýratyn bir görnüşinde reaksiýanyň bir önümi bu prosesi tizleşdirýär. Oňa suw ergininde bolup geçýän aşakdaky proses mysal bolup biler:



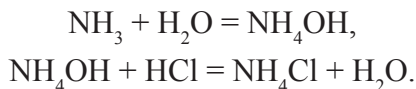
Kaliý permanganatynyň we kaliý sulfitiniň erginleri garylanda emele gelýän gyzył-gülgüne reňki ep-esli wagt üýtgemän galýar, birnäçe wagtdan soň tizleşmek bilen üýtgäp başlaýar. Proses Mn^{2+} ionynyň gatnaşmagynda tizleşýär.

Katalitiki reaksiýalaryň görnüşleri örän köpdürlüdür. Reaksiýalaryň köpüsinde katalitiki täsir ýaşyrylan görnüşde ýüze çykýar. Muňa, ilkinji nobatda, erginlerdäki reaksiýalar degişlidir. Maddalaryň erginlerdäki polýarlaşmagynyň, dissosiasiýasynyň, ionlaşmagynyň maddanyň işjeňleşmeginiň görnüşleriniň eredijiniň täsiri astynda bolup geçýär. Bu ýagdaýda erediji katalizator bolup täsir etmegi mümkin. Prosesleriň tizligine we ugruna gidroksoniý OH_3^+ ionlary (kislota sredasy)

we gidroksid OH ionlary (aşgar sredasy) özleriniň uly täsirlerini ýetirýärler. Erginlerde geçýän köp reaksiýalar olaryň gatnaşmagynda tizleşýär. Meselem, eger-de suw goşulmasa onda:



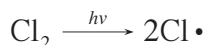
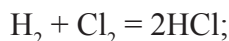
reaksiýa örän haýal geçýär. Ýöne suwuň goşulmagy bilen onuň tizligi artýar.



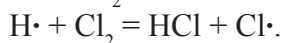
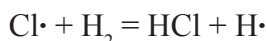
Mundan başga-da, muňa krahmalyň gidrolizi, efirleriň sabynlaşmagy, gandyň gidrolizi we ş.m. mysal bolup biler. Käbir ýagdaýlarda erginlerde NH_4^+ , HCO_3^- , CH_3COO^- ionlary katalizator häsiýetini ýüze çykarýar, aýratyn hem olar organiki molekulalaryň gatnaşmagyndaky reaksiýalara uly täsir edýär.

Zynjyrlaýyn reaksiýalar. Biziň şu wagta çenli seredip geçen täsirleşmelerimiz biri-birine bagly bolmadyk birnäçe aktdan durýan hadysalaryň netijesidir. Emma käbir täsirleşmeleriň netijesi elementar aktlaryň özara we biri-birine baglylykda täsirleşmesinden döreýär we birgiden zynjyr görnüşli hatary emele getirýär.

Bular ýaly hadysalara *zynjyrlaýyn reaksiýalar* diýilýär. Bular işjeň merkez bolan atomlaryň, ionlaryň ýa-da radikallaryň gatnaşmagynda bolup geçýär. Meselem, hlorwodorodyň HCl sintezi aşakdaky ýaly amala aşýar:



($h\nu$ – ýagtylygyň şöhlelenmesiniň kwanty)



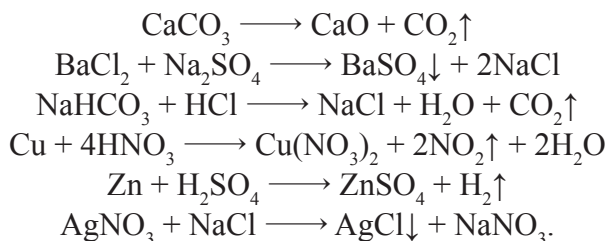
Şeýlelikde, bu reaksiýa üznüksiz işjeň atomlaryň (atom radikallarynyň) yzygiderli döremegi netijesinde dowam edýär. Zynjyrlaýyn reaksiýalara ýadro reaksiýalary hem degişlidir. Meselem, atom bombasy partlanda işjeň merkez bolup neýtronlar hyzmat edýärler. Neýtronlar ýadrony dargadyp, ummasyz köp mukdarda energiýa bölüp çykarýarlar we erkin neýtronlaryň emele gelmegine getirýärler hem-de ahyrky netijede, ýaýrap gidýän zynjyrlaýyn reaksiýany döredýärler.



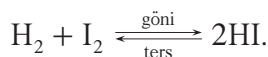
VI bap. HIMIKI DEŇAGRAMLYLYK

§ 6.1. Öwrülišikli we öwrülišiksiz reaksiýalar

Himiki reaksiýalar geçiş ugry boýunça öwrülišiksiz we öwrülišikli bolup bilerler. Biziň seredip geçen reaksiýalarymyza olar ahyryna çenli, ýagny reagentler doly reaksiýanyň önümlerine öwrülýär diýip göz önüne getiripdik. Hakykatda bolsa, olar yzyna gaýtmaýan öwrülišiksiz reaksiýalar diýip atlandyrylýan käbir reaksiýalara degişlidir. Öwrülišiksiz reaksiýalar diňe bir ugra geçýärler we ilki başdaky maddalar reaksiýanyň önümine doly öwrülýärler. Bu reaksiýalar, esasan, gaz we çökündi emele getirýän hadysalar üçin häsiýetlidir. Öwrülišiksiz reaksiýalara hek daşynyň dargamagy, erginlerde gaz görnüşinde, az ereýän maddalaryň emele gelmegi bilen geçýän reaksiýalar mysal bolup bilerler:



Bular yzyna, ýagny ters ugra geçmeýärler. Ýöne reaksiýalaryň köpüsi öwrülišiklidirler, esasanam köplenç, himiki prosesler yzyna gaýdýarlar. Olarda reaksiýa bir wagtyň özünde hem öňe, hem yza geçip durýarlar. Öňe geçýän (çepden saga) reaksiýa *göni*, yza gaýdýana (sagdan çepde) bolsa *ters* reaksiýa diýilýär. Bu reaksiýalarda deňlik alamatynyň deregine gapma-garşylykly ugurdaky peýkamjagazlar goýulýar:



Öwrülišikli prosesin gidişinde sistemada garşylykly ugurda üýtgemelere şert döreýär. Mysal üçin, ýapyk gapda wodorod bilen ýoduň garyndysyny 410 °C temperatura çenli gyzdýrylanda 78 %-ine çenli ýodowodorod emele gelýär. Şol bir şertde arassa ýodowodorod wodoroda ýa-da ýoda dargaýar, ol doly dargaman diňe 22 %-e çenli dargaýar. Birinji we ikinji prosesleriň arasynda, şol bir temperaturada, şol bir sistemada reaksiýa gatnaşýan reagentleriň arasynda bellibir gatnaşyk peýda bolýar.

Düşnükli aýdylanda, yzyna gaýtmaýan reaksiýa ýok. Yzyna gaýtmaýan reaksiýa diýlip getirilen mysalda, emele gelen maddalardan ýene-de ilki başdaky maddany almak bolýar. Mysal üçin, kalsiý karbonatyň dargamagy yzyna gaýtmaýan (gaýdymyz) reaksiýa, ol dogrudanam açyk sistemada şeýle bolýar, sebäbi emele gelýän uglerodyň (IV) oksidi reaksiýanyň sferasyndan çykyp gidýär.

Eger-de şol reaksiýa ýapyk sistemada geçirilse, onda reaksiýa şol sistemada durnukly basyş emele gelýänçe dowam edip, soňra kalsiý karbonatyň dissosiasiasy geçmeginiň togtamagy bilen, reaksiýa hem togtar. Şol emele gelýän basyşynyň absolýut bahasyny temperatura kesgitleýär.

Öwrülişikli täsirleşmelerde başda göni täsirleşmäniň tizligi ýokarydyr, soňra bolsa ol azalýar. Ters täsirleşmäniň tizligi bolsa, tersine, başda az, soňra bolsa artýar. Ol 6.1-nji suratdan görünýär: ahyry şeýle bir pursat döreýär, haçanda göni we ters täsirleşmeleriň tizlikleri özara deňleşýärler. Öwrülişikli täsirleşmeleriň şeýle ýagdaýyna *himiki deňagramlylyk* diýilýär.

§ 6.2. Himiki deňagramlylyk we deňagramlylyk hemişeligi

Belläp geçişimiz ýaly, himiki reaksiýalaryň aglabasy *öwrülişikli*, ýagny birwagtda iki ugurda hem geçýär. Göni we ters (yzyna gaýdýan) reaksiýalaryň tizlikleri deňleşende (6.1-nji surat), deňagramlylyk ýagdaýy ýüze çykýar. Himiki deňagramlylykda wagt birliginde göni reaksiýada emele gelýän molekulalaryň (ýa-da beýleki bölejikleriň) sany yzyna gaýdýan reaksiýada özaratäsirleşmä girýän molekulalaryň (beýleki bölejikleriň) sanyna deň bolýar, ýagny himiki deňagramlylyk *dinamiki* deňagramlylykdyr. Himiki deňagramlylyk ýagdaýynda *göni we yzyna gaýdýan reaksiýalaryň tizlikleri deň* bolýar.

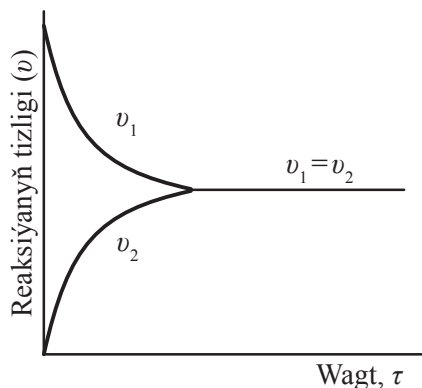
Yzyna gaýdýan sistemadaky geçýän proseslere mysal görnüşinde ýönekeý reaksiýanyň nusgawy mysalyňa ýüzleneliň:



Eger-de sistema başda arassa reagentlerden durýan bolsa, onda himiki kinetikanyň esasy kanunyna laýyklykda özaratäsirleşme tizligi aşakdaky gatnaşyk bilen aňladylýar:

$$v_1 = k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b.$$

Himiki öwrülişigiň geçmegi bilen *A* we *B* maddalaryň konsentrasiasy azalyp başlaýar, diýmek, göni reaksiýanyň tizligi peselýär. Şonuň bilen birlikde sistemada *R* we *D* önümleriň emele gelmegi yzyna gaýdýan reaksiýanyň geçmek mümkinçiligini artdyryr we onuň tizligi:



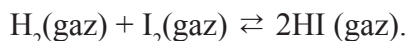
6.1-nji surat. Göni we ters reaksiýalaryň tizliginiň wagta görä üýtgeýşi

$$\nu_2 = k_2 \cdot c_R^c \cdot c_D^d$$

bellibir wagta çenli artýar. Ol bolsa, iru-giç göni we yzyna gaýdýan reaksiýanyň tizliginiň deňleşmegine getirýär. Sistemada göni reaksiýanyň tizliginiň, yzyna gaýdýan reaksiýanyň tizliginiň deň bolmagyna, *himiki deňagramlylyk* diýilýär.

Deňagramlylyk ýüze çykandan soňra, maddalaryň (ilkibaşdaky maddalaryň we reaksiýanyň önümleriniň) konsentrasiýalary berlen şertlerde üýtgemän galýarlar. Bu konsentrasiýalara *deňagramlylyk konsentrasiýalary* diýilýär.

Deňagramlylyk göni we yzyna gaýdýan reaksiýalar birmeňzeş tizlikde geçen-de ýüze çykýar. Aşakdaky gomogen gaýdymly reaksiýa garap geçeliň:



Göni reaksiýanyň tizliginiň

$$\vec{\nu} = \vec{k} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}$$

kinetiki deňlemä, yzyna gaýdýan reaksiýanyň tizliginiň bolsa,

$$\overleftarrow{\nu} = \overleftarrow{k} \cdot c_{\text{HI}}^2.$$

Eger-de H_2 we I_2 ilkibaşdaky maddalar bolsa, onda ilkinji pursat göni reaksiýanyň tizligi olaryň başdaky konsentrasiýalary bilen kesgitlenilýär, yzyna gaýdýan reaksiýanyň tizligi bolsa, nola deň bolýar. Reagirleşýän maddalar H_2 we I_2 harçlandygyça hem-de reaksiýanyň önümi HI emele geldigiçe göni reaksiýanyň tizligi peselýär, yzyna gaýdýan reaksiýanyň tizligi bolsa artýar. Biraz wagat geçenden soň, tizlikleriň ikisi hem deňleşýär we sistema himiki deňagramlylyk aralaşýar, ýagny wagat birliginde emele gelyän, dargaýan HI molekulalarynyň sany deň bolýar.

Himiki deňagramlylykda göni we yzyna gaýdýan reaksiýalaryň tizlikleri deň ($\vec{\nu} = \overleftarrow{\nu}$) bolansoň:

$$\vec{k} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2} = \overleftarrow{k} \cdot c_{\text{HI}}^2 \quad \text{ýa-da} \quad \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}.$$

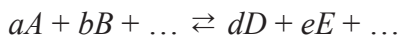
Berlen temperaturada \vec{k} we \overleftarrow{k} hemişelik bolýandyklary sebäpli, olaryň gatnaşygy hem hemişelik bolar. Ony K harpy bilen belgiläp, alarys:

$$K = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} \quad \text{ýa-da} \quad K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}.$$

Özaratäsirleşýän maddalaryň kanuny. Prosesiň geçiş derejesine sistemaň deňagramlylyk ýagdaýynda tabyn bolýan özaratäsirleşýän maddalaryň kanuny esasynda baha berse bolýar: *reaksiýanyň önümleriniň deňagramlylyk konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylynyň ilkibaşdaky maddalaryň deňagramlylyk*

konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyna bölünende alnan bölünme netijesi hemişelik ululykdyr. Bu ululyga *deňagramlylyk konstantasy* diýilýär we K harpy bilen belgilenilýär.

Öwrülišikli sistemadaky geçýän proseslere mysal hökmünde ýönekeý reaksiýanyň nusgawy mysalyna ýüzleneliň. Öwrülišikli reaksiýa bolan ýagdaýynda:



göni hem ters reaksiýalaryň her biri üçin massalaryň özaratäsirleşme kanuny aýratyn ýazylýar. Goý, v_1 göni reaksiýanyň we v_2 ters reaksiýanyň tizlikleri bolsun. Onda

$$v_1 = k_g \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots \quad \text{we} \quad v_2 = k_t \cdot [D]^d \cdot [E]^e \cdot \dots$$

Himiki deňagramlylyk ýüze çykanda bu tizlikler deňleşerler, ýagny

$$v_1 = v_2$$

ýa-da

$$k_g \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots = k_t \cdot [D]^d \cdot [E]^e \cdot \dots$$

Bu ýerden hemişelik ululyklar bolan göni we yzyna gaýdýan reaksiýalaryň tizlikleriniň k_g we k_t konstantalaryny özbaşdak çykaryp, olaryň gatnaşygy görnüşinde ýazsak, täze hemişelik

$$\frac{k_g}{k_t} = K,$$

alarys. Bu ululyk durnukly bolup, oňa *himiki deňagramlylygyň hemişeligi* diýlip at berilýär.

Eger-de sistema başda arassa reagentlerden durýan bolsa, onda himiki kinetikanyň esasy kanunyna laýyklykda, deňagramlylyk ýagdaýynda aşakdaky gatnaşyk ýerine ýetirilýär:

$$K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots}, \quad (1)$$

bu ýerde $[A]$, $[B]$, ..., $[D]$, $[E]$, ... – A , B , ..., D , E , ... maddalaryň deňagramlylyk konsentrasiýalary; a , b , ..., d , e , ... – berlen maddanyň konsentrasiýasynyň dereje görkezijileri, olar reaksiýanyň deňlemesinde maddalaryň önünden goýulýan koeffisiýentlere san taýdan deňdirler. Deňleme (1) himiki deňagramlylykda, massanyň täsir ediş kanunynyň matematiki aňladylyşydyr.

Himiki deňagramlylygyň hemişeliginiň manysy şeýledir: *himiki deňagramlylyk wagtynda täsirleşmäniň önümleriniň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylynyň täsirleşmäniň başlangyç maddalarynyň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyna bolan gatnaşygy hemişelik ululykdyr.*

Her bir öwrülişikli täsirleşme üçin K hemişelik ululykdyr. Ol täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýalaryna bagly däldir. K -nyň bahasyny we başlangyç maddalaryň konsentrasiýalaryny bilip, deňagramlylyk konsentrasiýalaryny tapmak mümkin. Göni we yzyna gaýdýan reaksiýalaryň konstantasynyň bolşy ýaly, himiki deňagramlylygyň konstantasy hem temperatura bagly bolýar, ýagny ol diňe temperaturanyň üýtgemegi bilen üýtgeýär. K näçe uly boldugyça, reaksiýanyň önüminiň çykymy köp bolýar we reaksiýa has çuň geçýär. Katalizatoryň gatnaşmagy deňagramlylyk hemişeliginiň K ululygyna täsir etmeýär, sebäbi, öň belläp geçişimiz ýaly, ol işjeňlilik energiýasyny E_i göni we ters reaksiýalar üçin deň derejede peseldýär. Deňagramlylyk konstantasy K Gibbs energiýasy bilen

$$G^\circ = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_T$$

deňleme boýunça baglanyşyklydyr.

Deňagramlylyk konstantasy – reaksiýanyň wajyp häsiýetnamasydyr. Onuň ululygy boýunça reagirlleşýän maddalaryň konsentrasiýalarynyň ilkibaşdaky gatnaşygynda prosesiniň ugry ýa-da beýleki şertlerde reaksiýanyň önüminiň bolup biläýjek maksimal çykymy barada aýdyp bolar.

Täsirleşmäniň tizligine täsir edýän faktorlary üýtgetmek arkaly deňagramlylygy süýşürüp (göni ýa-da ters tarapa) bolýar.

§ 6.3. Himiki deňagramlylygyň süýşmegi.

Le Şatélye prinsipi

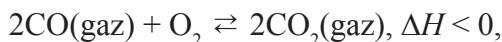
Himiki deňagramlylyk ýagdaýy daşky şertleriň üýtgemezliginde islendik wagtlap saklanýar. Şertler üýtgände bolsa, deňagramlylyk bozulýar. Hakykatda, real (hakyky) sistema dürli täsirlere (temperaturanyň, basyşyň ýa-da reagentleriň konsentrasiýasynyň üýtgemeginiň täsirlerine) duçar bolmak bilen, sistemanyň deňagramlylygynyň üýtgemegine getirýär. Sistemanyň deňagramlylykda durýan şertleri üýtgände, göni we yzyna gaýdýan reaksiýalaryň tizlikleri dürli derejede üýtgeýär. Bu deňagramlylygyň süýşmegine getirýär. Ýöne, biraz wagt geçenden soň, garşylykly ugurdaky reaksiýalaryň tizlikleri deňleşýärler we sistema himiki deňagramlylyk aralaşýar.

Öňki belleýşimiz ýaly, reaksiýanyň tizligine maddalaryň konsentrasiýalary, temperatura, basyş täsir edýär. Şu faktorlara baglylykda deňagramlylygy süýşürmeklik Le Şatélyeniň (1884 ý.) prinsipine (hereketli deňagramlylygyň düzgünine) laýyklykda amala aşyrylýar: *deňagramlylykda bolan sistemanyň haýsy-da bolsa bir şerti (reagentleriň konsentrasiýalary c , basyş p , ýa-da temperatura t) üýtgedilse, onda deňagramlylyk şol üýtgedilýän şerti peseltmek üçin onuň garşysyna bolan*

ugra süýşýär ýa-da başgaça aýdylanda, eger-de deňagramlylykly ýagdaýda saklanýan sistema daşky täsire sezewar edilyän bolsa, onda deňagramlylyk bu täsiriň gowşamagyna ýardam berýän ugra tarap süýşýär.

Şeýlelikde, deňagramlylykda bolan sistema daşardan täsirleşýän bolsa, onda deňagramlylyk şol täsire garşy bolan ugra tarap süýşýär, ýagny sistema daşyndan gelyän täsir göni hem-de yzyna gaýdýan prosesleriň tizliginiň gatnaşygyna täsir edýär. Indi Le Şatelýe prinsipiniň dürli görnüşli daşky täsirlerde ulanylyşyna, şol şertleriň täsirine aýratynlykda seredeliň.

Temperaturanyň täsiri. Temperaturanyň ýokarlanmagy göni hem-de yzyna gaýdýan reaksiýalaryň tizliklerini dürli derejede artdyrýar. Le Şatelýe prinsipine laýyklykda, temperaturanyň ýokarlanmagy dowamynda ýylylygyň siňdirilmegi bilen bilelikde geçýän prosese tarap süýşýär. Düzgün boýunça, endotermiki proses, ekzotermiki prosese görä has çalt geçýär. Temperaturanyň aşaklamagy sistemadaky garşylykly ugurda geçýän reaksiýalaryň ekzotermiki geçýänini tizleşdirýär. Meselem, ýokarda seredilip geçilen



deňagramlylykly sistemalarda temperaturanyň ýokarlanmagy CO_2 -niň we N_2O_4 -üň, degişlilikde, dargamagyna getirýär, temperaturanyň peselmegi bolsa, tersine, CO_2 -niň we N_2O_4 -üň sintezlenmegine ýardam berýär.

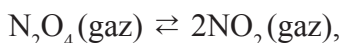
Ammiagyň sintezi ekzotermiki öwrülişikli täsirleşmedir:



Temperatura ýokarlananda, deňagramlylyk çepe süýşýär (ters ugra), ýagny reaksiýa daşky temperaturany peseltmäge ymtylýar. Tersine, täsirleşmäniň sowadylmagy deňagramlylygy saga süýşürýär we NH_3 -üň çykymy köpeliýär. Diýmek, temperaturanyň ýokarlanmagy endotermiki reaksiýany güýçlendirýär.

Şeýlelikde, temperaturanyň himiki deňagramlylyga bolan täsirini anyklamak üçin, reaksiýanyň ýylylyk effektini we geçjek ugruny bilmek gerek. Reaksiýanyň ýylylyk effekti köp boldugyça, temperaturanyň täsiri güýçlenýär.

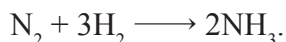
Basyşyň täsiri. Basyşyň üýtgemegi deňagramlylyk ýagdaýyna reaksiýa göwrüm üýtgemegi bilen bilelikde geçen ýagdaýlarynda täsir edýär, ýagny bu täsir gaz halyndaky täsirleşýän maddalara degişlidir. Le Şatelýe prinsipine laýyklykda, basyşyň ýokarlanmagy bilen reaksiýanyň deňagramlylygy, göwrüm kiçelmegi bilen geçýän reaksiýanyň tarapyna süýşürýär, onuň tersine, basyşyň peselmegi göwrümiň ulalmagy bilen geçýän prosese tarap süýşýär. Meselem, (298 K-de)



$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]},$$

deňagramlylykly sistema üçin 50,6 kPa basyşda N_2O_4 -üň dissosirlenme derejesi 25,7%. Basyşyň iki esse (101,3 kPa çenli) ýokarlanmagy N_2O_4 -üň dissosirlenme derejesiniň 18,5%-e çenli peselmegine getirýär. Başgaça aýdylanda, basyş artanda deňagramlylyk NO_2 -niň N_2O_4 -e öwrülme tarapyna, ýagny göwrüm kiçelmegi bilen bilelikde geçýän reaksiýanyň tarapyna süýşýär.

Azot bilen wodoroddan ammiagy sintezlemek reaksiýasynda bolsa, basyşyň ýokarlanmagy, ammiagyň toplanmagyna kömek edýär, sebäbi dört mol gazyň (1 mol N_2 we 3 mol H_2) gatnaşmagyndan geçýän reaksiýanyň netijesinde, iki mol (NH_3) gaz emele gelýär, şonuň netijesinde gazlaryň göwrümi iki esse kiçelýär:

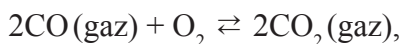


Görşümüz ýaly, ilkibaşdaky 4 molekuladan 2 molekula önüm alynýar. Diýmek, bu ýerde göni reaksiýa basyşyň peselmegi bilen bolup geçýär, çünki molekula näçe az emele gelse, basyş hem şonça pes bolýar. Ters täsirleşmede bolsa, molekulalaryň sanynyň köpelmegi bolup geçýär, ýagny basyş artýar. Şonuň üçin sistema täsir edýän daşarky basyş ýokarlananda, deňagramlylyk basyşyň peselýän ugruna, ýagny sag tarapa süýşýär hem-de önümiň – ammiagyň NH_3 çykymy köpelýär. Diýmek, ammiagyň emele gelşiniň tizligini artdyrmak üçin göni reaksiýany ýokary basyş astynda geçirmeli. Senagatda hakykatdan hem şeýle edilýär.

Reagentleriň konsentrasiýalaryň üýtgemeginiň täsiri. Le Şatélye prinsipi-ne laýyklykda, deňagramlylykly sistema haýsy hem bolsa bir reagentiniň goşmaça mukdarynyň girizilmegi deňagramlylygyň bu maddanyň konsentrasiýasynyň azalýan we degişlilikde, onuň özaratäsirleşme önümleriniň konsentrasiýalarynyň ulalýan ugruna tarap süýşmegine getirýär, ýagny eger-de reaksiýa gatnaşýan maddalaryň biriniň konsentrasiýasy köpeldilse, onda deňagramlylyk şol maddanyň konsentrasiýasyny azaldýan ugruna tarap süýşýär. Meselem, ýokardaky reaksiýada azotyň konsentrasiýasynyň köpeldilmegi şol konsentrasiýanyň azalmagyny üpjün edýän göni täsirleşmäniň ugruna tarap süýşýär. Netijede, ýokardaky faktorlaryň täsiriniň esasynda ammiagyň mysalynda, aşakdaky amaly netijäni çykarmak mümkin: ammiagyň sintezini pes temperaturada, ýokary basyş astynda we täsirleşýän maddalaryň biriniň ýokary konsentrasiýasynda geçirmeli. Basyşyň täsiri diňe gaz halyndaky maddalara degişlidir we molekulalaryň umumy sany üýtgeýän bolmalydyr. Eger-de molekulalaryň umumy sany üýtgeşsiz galýan bolsa, onda ol täsirleşmelere basyşyň üýtgedilmegi täsir etmeýär. Meselem,



Ýene-de bir mysala ýüzleneliň. Goý,



$$K = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]},$$

deňagramlylykly sistema kislorod goşuldy diýeliň. Bu uglerod (IV) oksidiniň emele gelme prosesini güýçlendirer. Proses sistema deňagramlylykly ýagdaýa gelýänçä gider. Himiki deňagramlylygyň bu täze ýagdaýynda ähli maddalaryň konsentrasiýalary (parsial basyşlary) ilki başdaky ýagdaýdan tapawutlanýar, ýöne olaryň arasyndaky deňagramlylyk konstantasy arkaly aňladylýan gatnaşyk öňküligine galýar. Şeýlelikde, deňagramlylykda saklanýan sistemada, reagentleriň haýsy hem bolsa biriniň konsentrasiýasyny beýlekileriniň konsentrasiýalaryny üýtgetmän üýtgetmek mümkin däl. Le Şatelýeniň düzgüni boýunça sistemada, goşmaça goşulan maddanyň konsentrasiýasynyň azalmagyna getirýän proses ösýär.

Eger-de, täsirleşmä gaty madda gatnaşýan bolsa, onda onuň konsentrasiýasy hasaba alynmaýar. Meselem, aşakdaky reaksiýada kömrüň konsentrasiýasynyň üýtgemegi deňagramlylyga täsir etmeýär:



Deňagramlylyk sistemasyna katalizatoryň goşulmagy deňagramlylygy süýşürmeýär, sebäbi katalizator birmeňzeş derejede hem göni, hem ters täsirleşmäni tizleşdirýär. Le Şatelýeniň düzgünini ulanmak arkaly himiki hadysalary islege görä dolandyrmak mümkin. Bu düzgün umumy filosofiki düzgündür we ol tebigatyň beýleki pudaklarynda hem güýje eýedir.

Geliň, indi deňagramlylyk hemişeligine degişli bir meseläni çözeliiň:

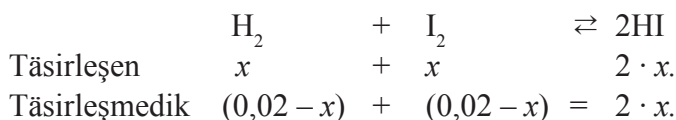


Reaksiýanyň konstantasy käbir temperaturada 36-a deň, H_2 we I_2 maddalaryň ilki başdaky konsentrasiýalary bolsa, $0,02 \text{ mol/L}$ -e barabar bolanda, I_2 , H_2 we HI maddalaryň deňagramlylyk konsentrasiýalaryny tapmaly.

Ç ö z ü l i ş i. Berlen reaksiýa üçin deňagramlylyk hemişeligi K :

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}.$$

Eger-de H_2 we I_2 maddalaryň konsentrasiýalaryny $x \text{ mol/L}$ diýlip aňladylsa, onda emele gelen HI maddasynyň konsentrasiýasy $2 \cdot x \text{ mol/L}$ bolar. H_2 we I_2 täsirleşmä girmedik konsentrasiýalary bolsa $(0,02 - x) \text{ mol/L}$ -e deňdir. Onda ýazyp bileris:



Onda bu ýerden
$$K = \frac{[2 \cdot x]^2}{[0,02 - x]^2} = \frac{4 \cdot x^2}{0,0004 - 0,02 \cdot x + x^2} = 36,$$

$$4x^2 = 0,0144 - 0,02x + x^2$$

$$3x^2 + 0,02x - 0,0144 = 0.$$

Bu kwadrat deňlemäni çözmek arkaly tapýarys $x=0,015 \text{ mol/L}$. Onda H_2 we I_2 maddalaryň deňagramlylyk konsentrasiýalary, ýagny reaksiýa girmedik konsentrasiýalary:

$$[H_2] = [I_2] = 0,02 - 0,015 = 0,005 \text{ mol/L-e deňdir.}$$

HI-niň deňagramlylyk konsentrasiýasy bolsa, $-0,015 \cdot 2 = 0,03 \text{ mol/L-e deňdir.}$

§ 6.4. Geterogen sistemalardaky himiki deňagramlylyk. Fazalaýyn deňagramlylyk we fazalar düzgüni

Geterogen sistemalardaky komponentler bir fazadan beýleki faza geçip bilýärler. Şol geçişdäki deňagramlylyk *Gibbs fazalar düzgüni* ýa-da deňagramlylyk kanuny esasynda öwrenilýär.

Faza – bu özüniň ähli böleklerinde meňzeş himiki we termodinamiki häsiýetlere eýe bolup, biri beýleki fazalardan bölünüş üsti bilen aýrylýan sistemanyň başga görnüşli bölegidir. Birnäçe fazalaryň özünde saklaýan sistemasyna *geterogen sistema* diýilýär.

Sistemanyň baglanyşyksyz (garaşsyz) düzümi böleklerine *komponentler* diýilýär. *Komponentleriň* sany diýlip, deňagramlylyk sistemasynyň emele getirýän düzümi bölekleriniň in az sanyna aýdylýar. Fazalar düzgüninde erkinlik derejesi diýilýän düşünje hem ulanylýar. *Erkinlik derejesi* – bu sistemanyň fazalarynyň sanyny üýtgetmän, erkin üýtgedip bilinýän sistemanyň termodinamiki parametrleriniň sanyny. Bu parametrlere temperatura, basyş we maddalaryň konsentrasiýalary girýärler. Temperatura (T) we basyş (p) *daşarky faktorlar*, täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyna bolsa *içerki faktorlar* diýilýär.

Geterogen sistemalardaky fazalaýyn deňagramlylyk baradaky taglymatyň esasy kanuny şeýle sistemalaryň deňagramlylyk şertini kesgitleýän *fazalar düzgüni* diýlip atlandyrylýan Gibbs deňlemesidir. Bu düzgün termodinamiki deňagramlylykda duran sistemalar üçin erkinlik derejeleriniň sany (f) bilen komponentleriň sanynyň (K), sistemanyň ýagdaýyny kesgitleýän üýtgeýän daşky parametrleriň sanynyň (m) hem-de fazalaryň sanynyň (P) arasyndaky gatnaşygy takyklaýar:

$$f = K + m - P$$

deňleme fazalar düzgüniniň umumy matematiki aňlatmasy bolup durýar.

Bu aňlatma sistemadaky diňe bir fazalaýyn geçişleriň däl, eýsem, himiki reaksiýalaryň bolmagynyň mümkin ýagdaýlarynda, şeýle hem berlen komponent ähli fazalaryň düzümine gatnaşmadyk ýagdaýlarynda hem üýtgemeýärler.

Fazalar düzgüniniň has anyk görnüşi m sana, ýagny sistemanyň ýagdaýyny kesgitleýän üýtgeýän daşky parametrleriň sanyna baglydyr. Eger-de şeýle parametrlere hökmünde temperatura we basyş çykyş edýän bolsa, onda $m=2$ bolar hem-de fazalar düzgüni aşakdaky görnüşe geler:

$$f + P = K + 2.$$

Bu deňlemäniň sag tarapy sistemanyň üýtgeýän parametrleriniň umumy sanydyr, ýagny komponentleriň, basyşyň we temperaturanyň sanlarynyň jeminden ybaratdyr. Diýmek, sistemadaky garaşsyz parametrleriň – erkinlik derejeleriniň sanynyň jemi üýtgeýän parametrleriň umumy mukdaryna deňdir.

Bu deňlemede 2 san – sistemada iki parametriň – temperaturanyň hem-de basyşyň üýtgedilip bilinjekdigini aňladýar. Eger-de sistemada kondensirlenen buguň basyşy hemişelik bolsa, onda ol deňleme şeýle ýazylýar:

$$f + P = K + 1.$$

Fazalar düzgüni deňagramlylykdaky sistemanyň ýagdaýyny nazary taýdan kesgitlemäge, bu sistemanyň deňagramlylykdaky bolup biljek fazalarynyň bolup biläýjek aňrybaş sanyny hasaplamaga, şeýle hem, sistemanyň islendik ýagdaýyny teswirlemek üçin zerur parametrleriniň iň az mukdaryny anyklamaga mümkinçilik berýär. Şunlukda, fazalar düzgüniniň diňe termodinamiki deňagramlylykdaky ähli nokatlarda basyşyň we temperaturanyň birmeňzeş bolýandygyny ýa-da fazalaryň sany hem-de tebigaty wagta görä üýtgemeýän sistemalaryň aýratynlyklaryny häsiýetlendirýändigini göz önünde tutmaly. Gibbs fazalar düzgüni dürli hili şertlerde berlen sistemanyň deňagramlylyk ýagdaýyny grafiki şekillendirýän ýagdaý diagrammalary gurlanda ulanylýar.

Gibbs fazalar düzgüni ýagdaý diagrammasyny gurmakda binýadyny tutujy esas bolup hyzmat edýär we olary gurmakda hem-de olar bilen işlemekde giňden ulanylýar. Dürli şertlerde saklanýan çylşyrymly geterogen sistemalar öwrenilende, fazalar düzgüni sistema deňagramlylykda saklanýandygyny eger-de şeýle bolmasa, onuň deňagramlylyk ýagdaýdan nä derejede gyşarýandygyny we sistema deňagramlylyk ýagdaýa golaýlaşanda, ondaky bolup biljek nähili üýtgeşikliklere garaşylmalydygyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Meselem, berlen temperaturada üç komponentli kondensirlenen sistemada ($p = \text{const}$) deňagramlylyk şertlerin-

de $f=0$ bolanda (erkinlik derejeleriniň sany otrisatel ululyk bolup bilmeýär), fazalaryň maksimal sany 4-e deň:

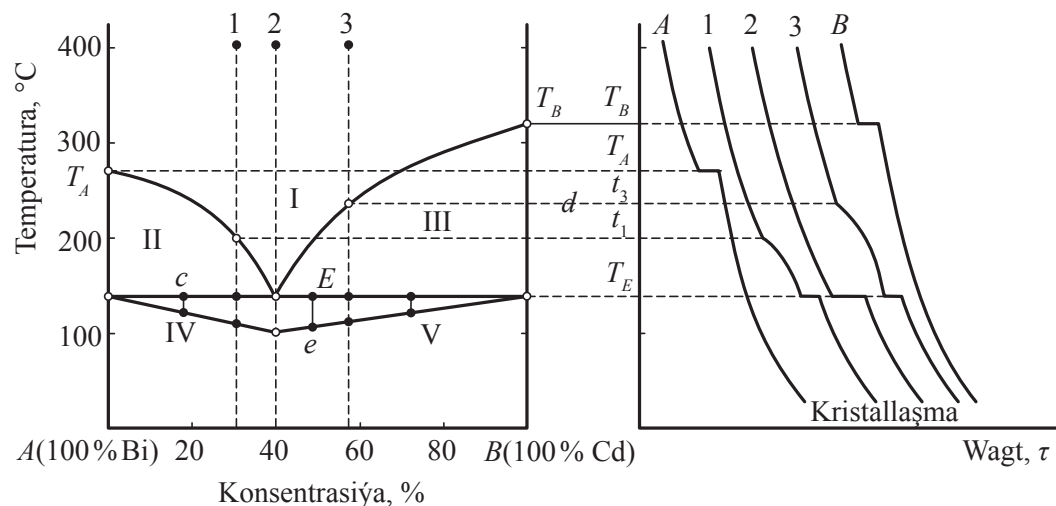
$$P = K + 1 - f = 3 + 1 - 0 = 4.$$

Eger-de şu şertlerde sistemada fazalaryň sany mundan hem köp bolsa, onda bu sistemanyň deňagramlyk ýagdaýynda dældigini aňladýar we ol deňagramlylyk ýagdaýyna golaýlaşanda, wagtyň geçmegi bilen deňagramsyz fazalaryň bir bölegi ýiter.

Gibbs fazalar düzgüni – deňagramlylykda saklanýan makroskopiki sistemalaryň ýagdaýyny häsiýetlendirýän in ählumumy kanunlaryň biridir. Ol elmydama tejribeler arkaly tassyklanýar we eger-de sistemanyň diňe deňagramlylyk talaplary ýerine ýetirilse hem-de sistemanyň aýratyn alnan böleklerine faza düşünjesi kabul ederlikli bolsa, onda bu düzgünden hiç hili gyşarma ýüze çykmaýar.

Belläp geçişimiz ýaly, täsirleşýän maddalaryň düzümi (ýa-da p , T) we fiziki häsiýetler arasyndaky mukdar baglanyşygy grafiki usul arkaly fiziko-himiki derňew boýunça ýagdaý diagrammalary arkaly öwrenilýär. Munuň üçin «düzüm-häsiýet» diýilýän ýagdaý diagrammalary gurulýar. Meselem, «ereýjilik diagramması». Bu ylmy ugra uly goşant goşan we onuň düýbünü tutan akademik N. S. Kurnakowdyr.

Iş ýüzünde bu usul aşakdaky görnüşde amala aşyrylýar (6.2-nji surat). Meselem, binar (iki komponentli) $A-B$ sistemanyň ýagdaý diagrammasyny gurmak üçin garyndysyz arassa A (wismut Bi – kristallaşma temperaturasy $T_A=271^\circ\text{C}$) we



6.2-nji surat. Iki komponentli Bi–Cd sistemanyň ýagdaý diagrammasynyň gurluşy:

I – iki maddanyň suwuk rasplawy (gyzdyrylyp eredileni); II – wismutyň kristallary + suwuk

iki maddanyň rasplawy; III – kadminiň kristallary + iki maddanyň suwuk rasplawy;

IV – Bi kristallarynyň artykmaçlygy bilen gaty ewtektiki düzümi;

V – Cd kristallarynyň artykmaçlygy bilen gaty ewtektiki düzümi;

A – arassa Bi (kristallaşma temperaturasy 271°C); B – arassa Cd (kristallaşma temperaturasy 321°C);

E – ewtektika temperaturasy (140°C)

B (kadmiý Cd – kristallaşma temperaturasy $T_A = 321^\circ C$) komponentler we olaryň dürli mukdarly (meselem, 1, 2, 3 we ş.m. düzümlü) garyndylary termiki analize sezewar edilýär. Sowatmagyň egri çyzyklaryny almak maksady bilen bu barlagdan geçirilýän nusgalar peçde tä ereýänçä gyzdyrylýar, şol temperaturada hem gyzdyrylyp eredilen erginiň gomogenleşmegi üçin saklanyp durulýar. Garyşdyrylmadyk arassa komponentleriň (A we B) egri çyzyklarynda T_A we T_B temperaturalarda gorizont meýdançajyklar ýüze çykar, ýagny temperatura aşaklaýan wagtynda degişli komponentiň kristallaşma temperaturasyna degişli bellibir wagt aralygynda säginip durma (üýtgemän, aşaklaman saklanma) bolup geçer. Bu temperatura ýekebara (indiwiudal) himiki birleşmeler (biziň mysalymyzda wismut Bi ýa-da kadmiý Cd) üçin şol bir üýtgeşsiz (hemişelik) temperaturada amala aşýar (nusganyň sowadylandaky hemişelik temperaturasy bölünip çykýan kristallaşmagyň gizlin ýylylygynyň hasabyna üýtgemän saklanyp durýar). Edil şunuň ýaly säginip durma bolsa A we B komponentleriň garyndylarynyň egri çyzyklarynda ewtektiki T_E temperaturada ýüze çykýar. Ol hem sistemanyň inwariant ýagdaýyna degişlidir (egri 2 çyzyk ewtektiki düzüme takyk gabat gelýär, onuň sowatma egri çyzygynyň üstünde ewtektiki temperaturadaky gorizont meýdançajyklardan başga säginip durma ýa-da epin bolmaz). 1 we 3 garyndylaryň sowatma egri çyzyklarynda t_1 we t_3 temperaturalarda epin emele gelýär, ýagny kristallaşma ýylylygy bölünip çykyp, A ýa-da B komponentiň kristallaşyp başlamagy netijesinde şert döräp, temperaturanyň aşaklama tizliginiň üýtgemegi bellenip geçer. Fazalaýyn öwrülişikleriň tapylan temperaturalarynyň gorizontallarynyň düzümleriň wertikallary bilen, 6.2-nji suratda görkezilişi ýaly, kesişmeleri likwidusyň egri çyzygyna degişli nokatlary berer.

Sowadylma egri çyzyklaryndan görnüşi ýaly, wismuta kadmiý näçe köp goşuldygyça, wismutyň Bi kristallaşma temperaturasy peselýär. Belläp geçişimiz ýaly, kristallaşma wagtynda ýylylyk bölünip çykýanlygy üçin, temperatura kristallaşma nokadynda saklanýar we soň peselip ugraýar. Ol ähli suwuklyk gataýança dowam edýär. Wismuta goşulýan kadminiň mukdary barha köpeldigiçe, splawyň kristallaşma temperaturasy ilki başdaky arassa wismutyň kristallaşma temperaturasyndan pes gelýär (2 we 3 çyzyklar). Splawdan (gyzdyrylyp eredilen garyndydan) arassa Bi kristallaşýar, galýan suwuk bölegi bolsa Cd bilen baýlaşýar. Wismut kristalliki, ýagny gaty halda bölünip çykdygyça, kadminiň Cd kristallaşma temperaturasy barha peselýär. Bu hadysa $T_A E$ çyzygy boýunça käbir E nokadyna çenli dowam edýär. Bu nokat $140^\circ C$ temperatura dogry gelýär we ol nokada ewtektika (grekçe – ýeňil ereýän diýmekdir) diýilýär. Bu nokatda ähli galan rasplaw bütewi madda hökmünde gataýar (kristallaşýar).

Eger-de arassa kadmiý Cd alnyp, oňa wismut Bi goşulsa, onda Cd bilen Bi splawynyň kristallaşma temperaturasy $T_B E$ çyzygy boýunça peselýär. $T_A E$ we $T_B E$

egri çyzyklarynyň ähli nokatlary splawýň suwuk bölegiň T_AE böleginde wismut bilen, T_BE böleginde bolsa kadmiý bilen doýan düzümi kesgitleýär. Ewtektika temperaturasy bolan 140°C bolsa, Bi we Cd splawynyň iň pes kristallaşma temperaturasydyr. Bu splawa ewtektika diýilýär. Biziň mysalymyzda ewtektika 40% Bi we 60% Cd-ni özünde saklaýar.

Elbetde, ewtektikanyň näbelli düzümini, öňünden, teswirlenen usul arkaly sowatma egri çyzyklarynyň ewtektiki temperaturadaky gorizontaly meýdançajygynyň uzynlygy boýunça-da kesgitläp bolýandygyny belläp geçmek gerek. Ewtektiki (6.2-nji suratdaky 2) düzüme temperaturanyň iň köp wagtlap säginip üýtgemän durmagy, ýagny meýdançajyklaryň maksimal uzynlygy degişlidir. Ýagdaý diagrammasynda dürli düzümler üçin agzalan meýdançajyklaryň degişli uzynlyklaryny ewtektiki temperaturanyň gorizontalyna geçirilen perpendikulýarlar görnüşinde ýerleşdirip, beýikligi Ee bolan ewtektiki düzümi kesgitläp biljek cde üçburçlugy gurmak bolar.

Ýagdaý diagrammasyny gurmagyň beýan edilen usuly analiziň fazalaryň düzümini, şeýle hem olaryň mukdar gatnaşygyny kesgitlemäge mümkinçilik berýän himiki, rentgenografiki we beýleki usullary bilen goşmaça üsti ýetirilýär.

Geliň, indi Bi-Cd diagrammasyna fazalar düzgüni nukdaýnazaryndan seredeliň. I bölekde $f=1$; $K=2$, onda $P=2+1-1=2$. Sistema iki wariantly, ýagny temperaturany we düzümi üýtgetmek mümkin we ş.m. Şeýle grafik usul bilen temperatura-düzüm diagrammasy diňe bir splawlaryň ereýjiligi üçin däl-de, eýsem, köp komponentli duzlaryň suwda ereýjiligini öwrenmek üçin hem giňden ulanylýar, çünki ol rassollarda, meselem, Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ temperatura peseldigiçe, ereýjiligi pes bolan madda ilki bilen gaty halda erginden bölünip çykyp başlaýar. Bularyň suwda ereýjiligini ýörite diagrammalary boýunça haýsy düzümdä we haýsy temperaturada haýsy maddanyň gaty halda bölünip çyjakdygyny hasaplamalar üsti bilen kesgitläp bolar.

§ 6.5. Birnäçe komponentden durýan çylşyrymly suwuk sistemalary bölmek

Gomogen suwuk sistemalar öz düzüminde eredilen ýagdaýdaky makro- we mikrokomponentleri saklap bilýärler. Şol komponentleri gerek bolan ýagdaýynda sistemadan bölüp çykarmak üçin dürli düzgüne esaslanan her hili usullar ulanylýar. Geliň, şolaryň iň köp ulanylýanlarynyň käbirine seredip geçeliň.

Ekstraksiýa. Şol bir maddanyň dürli suwuklyklarda ereýjiligi birmeňzeş däl-dir. Şonuň üçin hem, eger-de iki sany özara garyşmaýan suwuklyklardan ybarat sistema bu suwuklyklaryň her birinde eremäge ukyply üçünji bir madda girizil-

se, onda eredilen madda suwuklyklaryň arasynda, olaryň her birinde ereýjiligine proporsional ýagdaýda suwuklyklaryň ikisiniň arasynda paýlanar (bölünýär). Bu ýerden paýlanma kanuny gelip çykýar, oňa laýyklykda: *iki sany özara garyşmaýan eredijilerde eremäge ukyply madda, eredilen maddanyň umumy mukdaryna bagly bolmadyk ýagdaýda, hemişelik temperaturada, bu eredijileriň arasynda paýlananda, onuň bu eredijilerdäki konsentrasiýalarynyň gatnaşygy hemişelikdigine galýar.*

Kanuna laýyklykda bölüniş koeffisiýenti K -ny şeýle ýazýarys:

$$K = \frac{c_1}{c_2},$$

bu ýerde c_1 we c_2 – birinji we ikinji suwuklyklardaky (eredijilerdäki) üçünji maddanyň konsentrasiýalary; K – paýlanma koeffisiýenti.

Paýlanma kanunyna esaslanan, birinji erediji bilen garyşmaýan ikinji erediji arkaly eredilen maddany erginden bölüp çykarma usulyna *ekstraksiýa* diýilýär we ol tejribehana amalyýetinde we himiki senagatda giňden ulanylýar. Meselem, ýoduň suw bilen hloroformyň arasyndaky paýlanma koeffisiýenti 130-a deň. Eger-de içinde erän ýod bolan suwa onuň bilen garyşmaýan hloroform goşulsa, bu sistema çaykalyp, durulanýança saklanylsa, onda deňagramlylyga ýetilenden soň, erän ýoduň umumy mukdaryna bagly bolmadyk ýagdaýynda ýoduň hloroformdaky konsentrasiýasy suwdaka garanda 130 esse has ýokary bolar. Şeýlelikde, hloroformyň kömegi bilen suwdan erän ýoduň aglaba köp bölegini bölüp çykaryp (ekstragirläp) alsa bolar.

Sorbsiýa. Sorbsiýa (latynça «*sorbeo*» – siňdirmek, ýuwutmak) diýlip, bir maddanyň (sorbit) başga bir madda (sorbent) tarapyndan siňdirilme hadysasyna aýdylýar. Sorbsiýanyň mehanizmine görä, onuň aşadaky görnüşleri bolýar: *adsorbsiýa*, *absorbsiýa*, *hemisorbsiýa* we *kapilýar kondensasiýasy*.

Adsorbsiýa diýlip, gaty jisim tarapyndan gazlaryň ýa-da suwuklyklaryň siňdirilmegine aýdylýar.

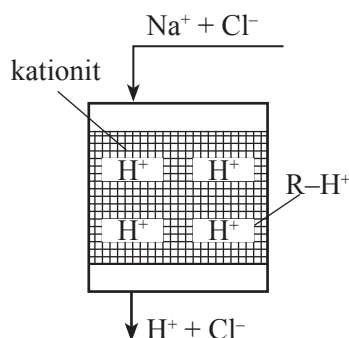
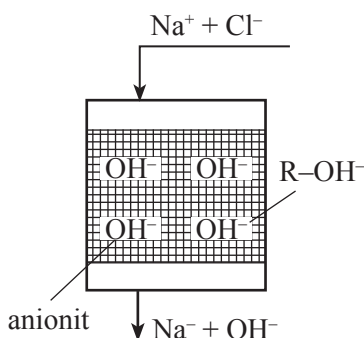
Absorbsiýa – gazlaryň suwuklyklar tarapyndan siňdirilmegi.

Hemisorbsiýa – himiki täsirleşmäniň geçmegi bilen bir maddanyň beýleki madda tarapyndan siňdirilmegi. Meselem, ammiagyň NH_3 hem-de hlorwodorodyň HCl suwa, kömürturşy gazynyň CO_2 kalsiý oksidine CaO siňmegi.

Kapilýar kondensasiýasy – bu mikroöýjükli sorbentlerde buglaryň suwuklanmagydyr. Sorbsiýa ters bolan hadysa bolsa desorbsiýa diýilýär. Adsorbsiýa adsorbentiň üsti näçe uly bolsa şonça gowy geçýär. Şonuň üçin hem, adsorbent hökmünde ýokary öýjükli we uly üst meýdany bolan materiallar ulanylýar. Bu bolsa udel üst meýdany bilen häsiýetlendirilýär (1 g sorbentiň üst meýdany). Giňden ulanylýan sorbentlere işjeňleşdirilen kömür, silikagel we başgalar degişlidir.

Sorbsiýanyň ýene bir görnüşi *ion çalyşma adsorbsiýasydyr*.

Ion çalyşma adsorbsiýasy. Düzümünde ionlary saklaýan erginler (elektrolitler) adsorbsiýa sezewar edilende ergindäki kationlar ýa-da anionlar sorbentdäki şol zarýadly ionlar bilen ýerlerini çalyşýarlar. Bular ýaly sorbsiýa *ion çalyşma sorbsiýasy* diýilýär. Olar ýaly sorbentler bolsa, *ionitler* diýlip atlandyrylýar. Olar *kationitlere* (kationlar çalyşýar) we *anionitlere* (anionlar çalyşýar) bölünýärler. Meselem:



§ 6.6. Dispers sistemalar

Eger-de haýsy hem bolsa bir maddada (gurşawda) başga bir madda örän uşak bölejikler görnüşinde ýaýran bolsa, onda şeýle sistema *dispers sistema* diýilýär. Ol *dispers sredadan* (gurşawdan) we *dispers fazadan* durýar. Agregat ýagdaýyna görä bir maddanyň başga bir maddada ýerleşmeginiň aşakdaky 9 görnüşü bolup biler (6.1-nji tablisa).

6.1-nji tablisa

**Agregat ýagdaýyna görä bir maddanyň başga bir maddada
ýerleşmeginiň görnüşleri**

Dispers gurşaw	Dispers faza	Mysallar
Gaz	Gaz	Howa
Gaz	Sowuk	Ümürli howa
Gaz	Gaty	Tozanly howa, tüsse
Suwuk	Gaz	Gazly suw, köpürjik
Suwuk	Suwuk	Süýt, nebit, arak, emulsiýalar
Suwuk	Gaz	Adaty erginler
Gaty	Gaty	Toprak, kömür
Gaty	Suwuk	Toprak, kristallogidratlar, suspenziýalar
Gaty	Gaty	Splawlar, minerallar, dag jynslary, aýna

Himiýa üçin gurşawy suwuklyk bolan dispers sistemalar has ähmiýetlidigini belläp geçmek gerek.

Şeýlelikde, dispers (paýlanyp ownadylan) sistemalar geterogen sistemalarydyr. Olar tutuşlaýyn üznüksiz fazadan – *dispers gurşawdan* we bu sredada ownadylyp paýlanan ol ýa-da beýleki ölçegdäki we formadaky bölejiklerden – *dispers fazadan* ybaratdyr.

Himiýada gurşawy, suw bolan dispers sistemalar köp ähmiýete eýedir. Dispers sistemalaryň häsiýetleri, has hem olaryň durnuklylygy şol gurşawda ýerleşýän bölejikleriň möçberine baglydyr. Eger-de şol bölejikler uly bolsa, onda olar çalt aşak çökýärler (ýa-da udel agramy suwdan ýeňil bolsa ýokary galýarlar). Şular ýaly az durnukly garyndylara *wzwes*, (çökmeyän bölejikli sistema) diýilýär. Eger-de ýerleşýän bölejikler molekulalar görnüşinde bolsalar, oňa *molekulýar ergin* ýa-da ýöne *erginler* diýilýär. Bu sistemalar näçe dursalar hem bölünmeýärler. Wzwes bilen erginleriň aralyk ýagdaýynda *kolloid* erginleri* bolýarlar. Çünki munda ýerleşýän bölejikleriň möçberi wzwesiňkiden kiçi we molekulanyňkydan uly bolýar.

Şunlukda, maddanyň bölejikleriniň (fazanyň) ululygyna görä, dispers sistemalar üç topara bölünýär.

1. Hakyky erginler – molekulýar erginlerdir: olarda fazanyň ululygy, molekulanyň, atomyň, ionyň, ululygynda bolup, 1 *nm*-den kiçi bolýar.

2. Kolloid erginleri – onda fazanyň ululygy 1 *nm*-den 100 *nm*-e çenli bolýar.

3. Gödek dispers sistema (*wzwes*) – agregat ýagdaýyna görä *wzwesler suspenziýa* we *emulsiýa* görnüşinde bolup bilýärler. Bularda bölejikleriň ululygyny ýönekeý göz bilen hem görüp bolýar (ölçegleri $> 0,2 \div 0,1 \text{ mm}$), bu erginler dury bolmaýar, bulanyk bolýarlar.

Suspenziýa – gaty bölejikleriň suwuklykda ýerleşmegi (çäge + suw, hek-suw we ş.m.).

Emulsiýa – suwuk bölejikleriň suwuklykda ýerleşmegi (süýt-ýag, nebit-suw we ş.m.).

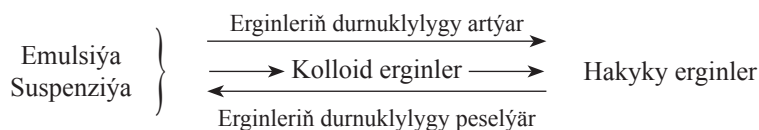
Erginleriň görnüşleri	Hakyky erginler	Kolloid erginler	Suspenziýa	Emulsiýa
Bölejikleriniň ölçegi, <i>nm</i>	10^{-9}	$3 \cdot 10^{-8} \div 10^{-6}$	10^{-6}	10^{-5}

Erginleriň bu görnüşleriniň bölejikleriniň ölçeglerini şeýle görkezmek bolýar:

Hakyky, ýagny himiki erginlerde eredilen madda molekulalar, atomlar we ionlar görnüşinde eridiji bilen birmeňzeş fazada bolmalydyr.

Bölejikleriň ölçeg möçberi kiçi boldugyça, şonça hem ergin durnukly bolýar we tersine, bölejikleriň ölçegi ulaldygýça ergin durnuksyz bolýar:

* «Kolloid» termini (adalgasy) «ýelime meňzeş» diýen grek sözünden gelip çykýar.



Dispers (üznükli) faza uly bolmadyk aýratyn bölejikler görnüşinde bolýandygy sebäpli, dispers sistemalar tutuşlaýyn fazaly geterogen sistemalardan tapawutlylykda, *mikrogeterogen sistemalar* diýlip atlandyrylýar. Kolloid-dispers sistemalaryna bolsa bu sistemalarda fazalaryň araçäginí ýagtylyk mikroskopynda hem görüp bolmaýandygyny nygtamak maksady bilen *ultramikrogeterogen sistemalar* hem diýilýär. Kolloid ýagdaýy maddanyň aňryçäk ýokary dispers ýagdaýy bolup durýar.

Haçanda madda ony gurşap alýan sredada molekulalar ýa-da ionlar görnüşinde bolsa, onda şeýle erginler *hakyky*, ýagny bir fazaly *gomogen erginler* diýlip atlandyrylýar.

Bölejik sistemalaryň disperslik derejesini saklap bilmek ukybyna *agregatlyk durnuklylygy* diýilýär. Ilkinji dispers bölejikleriniň agregasiýasynyň bolmazlygyny 1) kinetiki; 2) elektriki we 3) gurluş-struktura-mehaniki faktorlaryň täsiri netijesinde gazanmak mümkindir. Durnuklylygyň kinetiki faktorynda bölejikleriň çaknyşmasynyň ýygýlygy örän kiçi. Bu örän az konsentrasiýaly dispers bölejiklerine mahsusdyr (meselem, aerozollar). Dispers sistemalaryň elektrik taýdan durnuklandyrylyşy fazalaryň araçäkleşýän böleginde ikileýin elektrik gatlagynyň döremegi bilen gazanylýar. Dispers sistemalaryň durnuklaşdyrmasyň gurluş mehaniki faktory sistema üst-ýüz işjeň maddalaryň (ÜIM) goşulmagy bilen gazanylýar. Olar fazalar araçäginde adsorbirlenýärler we bölejikleriň biri-birine ýapyşmagyna päsgel berýär. Tersine, kähalatlarda dispers sistemalaryň durnuklylygyny peseltmek hem gerek bolýar. Ony bolsa dispers bölejikleri ulaltmak arkaly gazanýarlar. Kolloid bölejikleriniň ulaldylmak hadysasyna *koagulyýasiýa* diýilýär. Koagulyantlar hökmünde ýokary walentli ionlar ulanylýarlar. Ol ionlaryň zarýady kolloid bölejikleriniň zarýadyna gapma-garşy alamatly bolmaly. Walentlilik näçe uly bolsa, şonça ol maddanyň az konsentrasiýasy gerek bolýar. Koagulyantlar hökmünde, esasan, FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ we beýlekiler ulanylýar.

Täze taýýarlanylýan koagulyantlar (ulaldylan bölejikler) köp halatda ýene-de öňki kolloid ýagdaýyna zola geçip biler. Munuň ýaly koagulyat-zol geçişine *peptizasiýa* diýilýär. Ony gazanmak üçin ulanylýan maddalara bolsa peptizatorlar diýilýär.



§ 7.1. Erginler. Erginleriň görnüşleri

Daşky şertlere baglylykda maddalar dürli agregat ýagdaýlarda – gaz suwuk we gaty halda bolup bilýärler. Maddany emele getirýän bölejikleriň biri-birlerini özara dartylyşmalarynyň ähli hallarda elektrik tebigaty bolýar, ýagny göni ýa-da sowa ýagdaýda elektronlaryň gatnaşmagy bilen baglanyşyklydyr. Bir agregat ýagdaýdan beýleki ýagdaýa geçilmegi maddanyň stehiometriki düzüminiň üýtgemegi bilen bilelikde geçmeýär, ýöne hökmany suratda onuň gurluş-strukturasynyň köp ýa-da az üýtgemegi bilen baglanyşyklydyr. Şu manyda bir ýagdaýdan beýleki ýagdaýa geçilmegi himiki hadysalara degişli bolup durýar. Elbetde, fiziki we himiki hadysalaryň arasyndan çäk çekilmeginiň şertleşindigini ýatdan çykarylmalý dälirdi.

Maddalaryň dürli eredijilerde (suwda) eräp, erginleriň emele gelýändigini, adama ilki ýaşayşynyň başlaryndan bäri bellidir. Biziň eramyzdan 3000–4000 ýyl ozal hem adamlar dürli erginleri taýýarlamagy we ulanmagy başarypdyrlar. Meselem, reňkleri her hili ýakymly ys berýän erginleri we olardan köp zatlary ýasamak üçin peýdalanylýpdyrlar. Erginler şu günki günde hem adamyň we beýleki janly-jandarlaryň ýaşayşynda bahasyna ýetip bolmajak uly ähmiýeti bardyr. Meselem, adamyň we haýwanlaryň iýmit siňdiriş prosesleri iýmitlendiriji maddalaryň ergine geçmegi bilen baglanyşyklydyr. Ähli wajyp fiziologiki suwuklyklar (gan, limfa we beýlekiler) hem erginlerdirler. Esasyny himiki prosesler tutýan önümçilikler, adaty, erginleriň ulanylmagy bilen baglanyşyklydyrlar.

Ergin diýlip, iki ýa-da ondan hem köp eredilen maddany özünde saklaýan bir-meňzeş haldaky (gomogen) sistema aýdylýar. Erginler agregat haly boýunça gaz, suwuk we gaty halda bolup bilerler. Gaz halyndaky erginlere, meselem, howa (78 % N_2 , 21 % O_2 we 1 % başga gazlar), tebigy gaz (95 % CH_4 , 1÷2 % C_2H_6) we beýlekiler degişlidirler. Suwuk erginlere kölleriň, deňizleriň minerallaşan suwlary, ýerasty duzly suwlar we beýlekiler degişlidirler. Şeýle hem suwuk erginler janly organizmlerde bardyr. Gaty haldaky erginlere her hili splawlar, polat, çöýün we beýlekiler degişlidirler. Umuman, tebigatda diňe bir maddadan durýan sap maddalar ýok diýen ýalydyr. Ähli maddalar näçe arassa bolsalar hem başga maddalaryň, garyndysyny azda-kände özünde saklaýarlar. Şonuň üçin, himiýada hemişe maddalary ulanmazdan önürti olaryň hökman derňewi (analizi) edilip, düzümi kesgitleýärler.

Ergin diýenimizde, köplenç, bir maddanyň başga madda bilen garyşyp ýa-da şonda eräp emele getiren garyndysy (suwuklygy) göz önüne gelýär. Şonuň üçin hem, *ergin* diýlip, iki ýa-da ondan hem köp düzümlerden duran (komponentden ybarat) üýtgeýän düzümlü bir fazaly sistema aýdylýar. Erginler gomogen (bir jyns-

ly) sistemadyrlar, ýagny komponentleriň her biri beýleki komponentiň massasynda molekula, atom ýa-da ion görnüşinde paýlanyp ýaýradylan ýagdaýdadyr. Olaryň düzümi giň çäklerde (predellerde) üýtgäp biler. Ergin esasy iki düzüjiden – *eredijiden we erän maddadan* durýar. Erginleriň köpüsinde erediji suwuk halda (suw, spirt, efir we ş.m.) bolýar. Erginiň özi hem, köplenç, suwuk bolýar. Beýleki maddalar şol eredijilerde erände öz agregat (faza) ýagdaýyny üýtgedýär: suwuk (gaty, gaz) hala geçýär.

Erginleriň ol ýa-da beýleki görnüşleriniň emele gelmegi ol ýa-da beýleki agregat ýagdaýyň ýüze çykmagyny kesgitleýän güýçler, ýagny özaratäsirleşmeleriň molekulalara, atomara, ionara ýa-da beýleki görnüşleriniň intensiwligi (depgini) bilen şertlendirilýär. Olaryň tapawudy diňe individual (özbaşdak) maddanyň agregat ýagdaýynyň emele gelmeginiň şol bir maddanyň bölekleriniň özaratäsirleşmesi bilen, erginiň bolsa, dürli maddalaryň özaratäsirleşmesiniň tebigaty we intensiwligi bilen şertlendirilýändigindedir.

Ýöne ähli garyndy görnüşindäki maddalar ergin dälidirler. Meselem, çägäniň, sementiň, hekiň suw bilen garyndylaryna himiki taýdan ergin diýmek bolmaýar. Sebäbi olar geterogen fazalardan – gaty we suwuk maddalardan durýarlar. Olary mehaniki usullar bolan süzmek, çökdürmek arkaly bölüp bolýar. Olara başgaça *suspenziýalar* diýilýär. Diýmek, ergin emele gelende, öz agregat ýagdaýyny üýtgetmedik düzüm bölegine (komponente) erediji, öz ýagdaýyny üýtgeden düzüm bölegine – erän madda diýmek bolar. Gaz halyndaky maddany gaz görnüşli madda bilen, suwuklygy suwuklyk bilen, gaty maddany gaty madda bilen garylyp alnan erginlerde erediji hökmünde göwrümi ulusy (mukdary köp bolany) kabul edilýär. Belläp geçişimiz ýaly, erginler gaz görnüşde, suwuk we gaty halda bolup bilýärler.

Dürli agregat ýagdaýlardaky individual maddalar bilen deňeşdirilende, erginler gurluşy boýunça has çylşyrymlydygy öz-özünden düşnüklidir.

Hakyky, ýagny himiki erginlerde eredilen madda molekulalar, atomlar we ionlar görnüşinde erediji bilen birmeňzeş fazada bolmalydyr. Erginler eredijiden we eredilen maddadan ybarat bolýar. Himiki täsirleşmeler, köplenç, suwuk erginler görnüşinde amala aşyrylýar. Organiki däl himiýada, köplenç, erediji hökmünde suw ulanylýar. Şonuň üçin hem, biz suw erginlerine seretjekdiris.

§ 7.2. Erginleriň häsiýetleri

Ereýjilik we oňa täsir edýän faktorlar. Ähli maddalaryň suwda ereýjiligi birmeňzeş dälidir. Käbir maddalar suwda aşa gowy ereýärler. Meselem, aşgar, aşgar-ýer metallarynyň hloridleri, nitratlary suwda örän gowy ereýärler. Emma käbir maddalar, meselem, II toparyň metallarynyň fosfatlary, silikatlary, floridle-

ri suwda juda pes ereýärler. Beýleki maddalaryň ereýjiligi bolsa, aralyk ýagdaýy eýeleýärler. Emma şol bir maddanyň ereýjiligi hem käbir faktorlara bagly bolýar, meselem, temperatura, basyşa (gazlar üçin), eredilýän maddanyň dispersligine. Köplenç, temperaturanyň ýokarlanmagy maddalaryň suwda ereýjiligini artdyrýar, emma gazlaryň suwda ereýjiligini bolsa peseldýär.

Maddanyň ereýjiligi, köplenç, 100 g suw üçin ýörite maglumat kitapçalarynda (sprawoçniklerde) berilýär.

Maddanyň ereýjiligi onuň tebigatyna bagly bolşy ýaly, eredijiniň tebigatyna hem baglydyr. Meselem, suwuk benzolyň gurluşy, esasan, polýar däl molekulalaryň dispersleýin özaratäsirleşmesi bilen kesgitlenilýär we benzola polýar däl molekulaly başga bir madda, meselem, geksan girizilende, molekulalaryň arasyndaky özaratäsirleşmegiň tebigaty üýtgemeyär. Emele gelýän erginiň, şeýle hem alnan suwuklyklaryň gurluşy şol bir ugrukdyrylmadyk we doýgunlaşmaýan dispersiýalaýyn güýçler tarapyndan şertlendirilýär. Munuň netijesi – geksanyň benzolda we benzolyň geksanda gowy eremegidir. Eger-de suwa benzol girizilse, onda wodorod baglanyşygynyň üzülmeginiň (we suwuň gurluşynyň bozulmagynyň) täze, has berk baglanyşyklaryň emele gelmegi bilen kompensirlenilmeýär (öwezi dolunmaýar). Bu ýerden benzolyň suwda erbet ereýänliginiň sebäbi düşnüklidir.

Beýleki bir tarapdan, molekulalary OH⁻-toparlaryň hasabyna wodorod baglanyşyklary bilen baglanyşdyrylan spirt suwda gowy ereýär, çünki suwuň (şeýle hem spirtiň) wodorod baglanyşyklarynyň üzülmegi suwuň we spirtiň molekulalarynyň arasynda has berk wodorod baglanyşyklaryň emele gelmegi bilen kompensirlenilýär.

Maddanyň tebigatyna baglylykda ereýjiligiň aşakdaky ýagdaýlary (görnüşleri) bolup biler: *çäklendirilmedik* ereýjilik (suw – spirt, suwuk K–Rb we KCl–KBr); *çäklendirilen* (bölekleyin) ereýjilik (suw – efir, suwuk Pb–Zn, LiCl–KCl); iş ýüzünde *ereýjiligiň ýoklugy* (suw – kerosin, suwuk Fe–Ag we LiF–CsCl). Soňky iki ýagdaýda garyşdyrylýan suwuklyklaryň gatlaklara bölünmegi bolup geçmegi mümkindir.

Maddalaryň özleriniň dürli-dürli bolşy ýaly, olaryň dürli eredijilerde ereýjiligi hem dürlüdür. Köne kada görä, tebigaty meňzeş maddalar biri-birlerinde gowy ereýärler. Meselem, ion baglanyşykly maddalar – duzlar polýar molekulaly suwda, polýar däl ýa-da çala polýarly organiki maddalar, şeýle baglanyşykly organiki eredijilerde gowy ereýärler. Diýmek, ereýjilik haýsy eredijiniň ulanylýandygyna we ereýän maddanyň ereýjilige baglylykda dürli-dürli bolýar.

Umuman maddanyň ereýjiligi üç sany faktora: ereýän maddanyň we eredijiniň tebigatyna, temperatura we basyşa bagly bolýar.

Ereýjilik, adatyça, bellibir temperaturada 100 g-da eredijide maddanyň iň köp eräp bilýän mukdary (gramda), ýagny onuň doýan erginindäki gram mukdary bilen ölçenilýär. Erediji hökmünde, köplenç, suw ulanylýar. Şonuň üçin hem, mundan beýläk maddanyň ereýjiligi diýenimizde olaryň suwda ereýjiligini göz önünde tutmaly.

Maddalar suwda ereýjiligine görä üç topara bölünýär:

1. Gowy ereýänler – köp elementleriň nitratlary, NaCl, KCl, CaCl_2 , Na_2SO_4 , CH_3COONa , Na_2SO_3 we ş.m.

2. Az ereýänler – CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, PbSO_4 we ş.m.

3. Iş ýüzünde (praktiki taýdan) eremeýänler – AgCl , BaSO_4 , PbI_2 , daşlar, aýna, altyn, kümüş we ş.m. Suwda gowy ereýän natriý hloridi, spirtde ýaramaz ereýär ýa-da ýod suwda ýaramaz erese, benzolda dört hlorly uglerodda gowy ereýär. Bu bolsa ereýjiligiň eredijiniň tebigatyna hem baglylygyny görkezýär. Käbir maddalaryň 20 °C 100 g suwda ereýjiligi aşakdaky tablisada berildi.

Madda	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	NaCl	H_3BO_3	CaCO_3	AgI
Maddanyň ereýjiligi, g/100 g H_2O	200	36	5	0,0013	0,00000013

Ereýjiligiň eredijiniň tebigatyna baglydygyny kaliý ýodidiniň KI dürli eredijilerde ereýşinden hem görmek bolýar:

Erediji	Suw H_2O	Ammiak NH_3	Metanol CH_3OH	Aseton CH_3COCH_3	Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
Kaliý ýod	59,80	64,50	14,97	1,302	0,00016

Ereýjilik köp derejede temperatura hem bagly bolýar. Gazlaryň ereýjiliginiň temperaturanyň artmagy bilen peselýändigine aşakdaky tablisada görkezilýär.

Temperatura	Gaz görmüşli maddalar				
	H_2	O_2	CO_2	HCl	NH_3
0 °C	1,92	6,95	0,335	82,15	89,50
20 °C	1,60	4,34	0,169	72,10	53,00
60 °	1,18	2,27	0,058	56,00	–

Ýokarda getirilen maglumatlarda 101,1 kPa basyşdaky 100 g H_2O ereýjiligiň gramda berlen mukdarlardyr.

Gaty maddalaryň hem, umuman, ereýjiligi temperaturanyň ýokarlanmagy bilen artýar. Ýöne olaryň käbirleri sowuk suwda hem, gyzgyn suwda hem birmeňzeş ereýär. Muňa mysal edip, natriý hloridini getirse bolar. Käbir maddalaryň, mese-

lem, Ca(OH)_2 , CaCrO_4 ereýjiligi bolsa, temperaturanyň ýokarlanmagy bilen peselýär. Gaty maddalaryň birnäçesiniň ereýjiligiň temperatura baglylygy 7.1-nji suratda görkezildi.

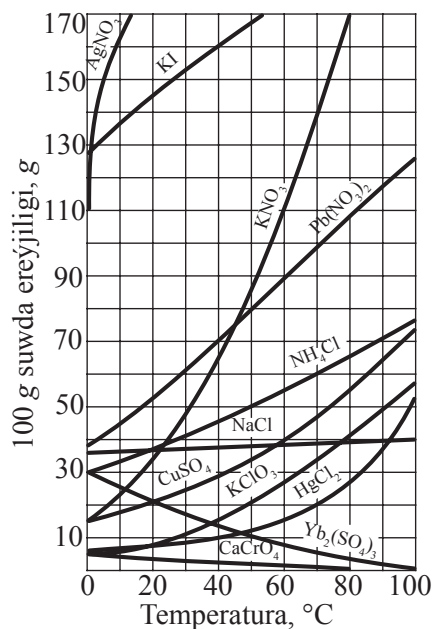
Suwuk we gaty maddalaryň suwda ereýjiligi, umuman, temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ýokarlanýar we iş ýüzünde basyşa bagly bolmaýar. Öňden belleýşimiz ýaly, çäklendirilmedik ereýjilikli käbir suwuklyklar biri-birleri bilen islendik gatnaşykda garyşyp bilýärler. Meselem, suw-spirt suwuň 1%-li spirt erginini we tersine, spirtde suwuň 1%-li erginini taýýarlamak bolýar. Ýöne, käbir suwuklyklar biri-birlerinde gaty az eräp, garyşdyrylanda gatlak emele getirýärler, meselem, dietil efiri bilen suwy garsak, iki sany gatlak emele gelýär: ýokarsy efir, aşakdaky bölegi suw. Bular biri-birlerinde çäkli ereýärler. Temperatura ýokarlansa, onda olaryň biri-birinde ereýjiligi artýar. Mysal üçin, $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$, ýagny suw-benzol. Şeýle ýagdaý adaty temperaturada bolýar. Eger-de temperaturany ýokarlandyrsak, onda olaryň biri-birlerinde ereýjiligi barha artyp, gyzygynlyk bellibir temperatura ýetende, gatlak ýok bolýar. Çäkli ereýjilikden çäksiz ereýjilige geçilýän şeýle temperatura *eremegin kritiki temperaturasy* diýilýär. Meselem, $66,4^\circ\text{C}$ -dan aşak temperaturada fenol suwda çäkli ereýär. Şol kritiki temperaturadan ýokarda bolsa, olar biri-birlerinde çäksiz ereýärler. Ýene-de bir mysal, anilin-suw garyndysy iki gatlagga bölünip, gyzydyrylyp temperatura 168°C -ä baranda, gatlak ýitip ýok bolýar we olar doly garyşýarlar. Şol temperaturadan ýokarda olar biri-birlerinde islendik mukdarda, edil suw-spirt ýaly, ereýärler.

Suwuklyklarda gazlaryň ereýjiligi bolsa, *Genri kanuna* boýun egýär: *hemişelik temperaturada suwuklygyň berlen göwrümünde eredilýän gazyň massasy şol gazyň parsial basyşyna göni proporsionaldyr*:

$$c = k \cdot p,$$

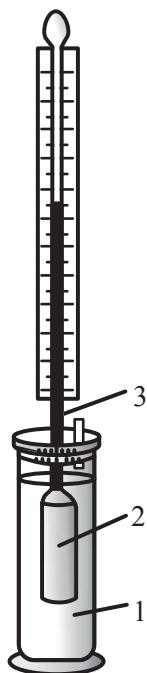
bu ýerde c – gazyň doýgun ergindäki massalaýyn konsentراسiýasy, p – parsial basyş, k – proporsionallyk koeffisiýenti ýa-da Genri hemişeligi.

Genriniň kanuny pes basyşlarda we himiki täsirleşmä girmeyän gazlar üçin adalatlydyr, ýagny ol ideal (hyýaly) gazlara degişlidir. Ýöne ýokary basyşlarda gazlar himiki täsirleşmeýän hem bolsa, ol kanundan sowulma bolup geçýär.



7.1-nji surat. Käbir duzlaryň suwda ereýjiligiň temperatura baglylygy

Osmos. Suwuk erginlerde ýene-de bir wajyp hadysalaryň biri-de *osmosdyr*. Maddanyň konsentrasiýasynyň deňleşmegine getirýän, onuň öz-özünden garyşma prosesine *diffuziýa* diýilýär, ýagny haýsy hem bolsa bir ergine başga maddanyň ergini goşulsa, onda diffuziýa sebäpli şol goşulan madda öňki erginiň ähli göwrümine deň ýaýraýar. Şonuň netijesinde erginde endigan konsentrasiýa emele gelýär. Şonuň ýaly-da, eger arassa suw bilen ergini golaýlaşdyrylanda, suw ergine, erginden suwa eredilen madda geçip, ýene-de konsentrasiýa endigan bolýar. Bu ýerde eredijiniň we eredilen maddanyň bölejikleri gapma-garşylykly ugurda diffundirleýärler, ýagny iki taraplaýyn diffuziýa bolup geçýär. Eger-de iki sany erginiň arasynda erediji geçip bilýän, ýöne eredilen madda geçip bilmejek germew goýulsa, onda başgaça bolar. *Ýarym syzyjy* adyny alan şeýle germewler tebigatda hem duş gelýär, emeli usulda hem alsa bolýar. Meselem, eger-de öýjükli toýun silindrine mis kuporosynyň ergini siňdirilse, soňra ony kaliniň geksasian-(II) ferratynyň ($K_4[Fe(CN)_6]$) erginine çümdürilse, onda silindriň öýjüklerinde misiň geksasian-(II) ferraty çöker. Şeýlelikde, işlenilen silindr ýarym syzyjy germewiň häsiýetine eýe bolýar: onuň diwarjagazynda suwuň molekulalary geçip bilýärler, ýöne erän maddanyň molekulalary ondan geçip bilmeýärler.



7.2-nji surat. Osmos basyşyny ölçeýän abzalyň gurluşy:
1 – suwly gap, 2 – ýarym syzyjy diwarjagazly gap, 3 – turbajygy

Eger-de şeýle silindre haýsy hem bolsa, bir maddanyň, meselem, gandyň ergini guýulsa we silindr suwa çümdürilse, onda konsentrasiýalaryň deňleşmesi diňe suwuň molekulalarynyň hereket etmeginiň hasabyna bolup geçer. Şunlukda, suw ergine geçýär we onuň göwrümini kem-kemden ulaldýar, ýöne erginden suwa gant geçmeýär – onuň ergindäki konsentrasiýasy kiçelýär. Şunuň ýaly ýarym syzyjy germewiň üstünden geçýän bir taraplaýyn diffuziýa *osmos* diýilýär.

Ýokarsy inçe wertikal dik 3 turbajyga geçip gidýän ýarym syzyjyly diwarjagazly 2 gaby alalyň (7.2-nji surat). Ony gandyň ergini bilen dolduryp, suwly 1 gaba çümdüreläň. Osmosyň netijesinde erginiň göwrümi kem-kemden ulalyp, ergin dik (wertikal) turbajygy dolduryp başlar. Erginiň derejesi ýokary galdygyça, turbajykda suwuklyklaryň derejeleriniň tapawudy bilen ölçenilýän we suwuň molekulalarynyň ergine aralaşmagyna garşylyklaýyn täsir edýän suw sütüniniň agdyklyk edýän artyk basyşy (gidrostatik basyş) döräp

başlar. Haçanda gidrostatiki basyş kesgitli bir ululyga ýetende, osmos bes edilýär – deňagramlylyk aralaşýar. Gidrostatiki basyş osmosyň mukdar taýdan häsiýetnamasy bolup hyzmat edýän basyşa – erginiň osmos basyşyna deň bolar. Şeýle deňagramlylykdaky gidrostatiki basyşy ölçäp, osmos basyşynyň ululygyny kesgitläp bolýar.

Osmos basyşy Want-Goff deňlemesi boýunça şeýle aňladylýar:

$$p = c \cdot R \cdot T,$$

bu ýerde p – osmos basyşy, c – molýar konsentrasiýa (mol/L), R – gaz hemişeligi, $[8,314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]$, T – absolýut temperatura (K).

Osmos basyşy p konsentrasiýa we temperatura bagly bolup, eredijiniň we eredilen maddanyň tebigatyna bagly däl. Molýar konsentrasiýany c , erginiň göwrümini V hem-de eredilen maddanyň mukdaryny m we onuň molekulýar massany M bilen aňladyp, alarys:

$$c = \frac{m}{M \cdot V}, \quad \text{onda} \quad p \cdot V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M}.$$

Mysal. 12°C temperaturada 250 ml erginde 3 g gant bar bolsa, hem-de onuň osmos basyşy $p = 83,14 \text{ kPa}$ bolsa, onda şol eredilen maddanyň (gandyň) molekulýar massasyny tapmaly (M).

$$p \cdot V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M}.$$

$$\text{Bu ýerden } M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V} = \frac{3 \cdot 8,314 \cdot (273 + 12)}{8,14 \cdot 0,2} = 342 \text{ g/mol}.$$

Diýmek, gandyň molekulýar massasy 342 g/mol .

Osmos hadysasy tebigatda, janly we ösümlük organizmleriň ýaşaýşynda wajyp ähmiýete eýedir. Agaçlarda suwuň baldaklar boýunça ýokary galmagy şoňa esaslanandyr. Eger-de, tersine, daşarky basyş astynda we ýarymsyzyjy materiallaryň kömegi bilen suwuň molekulalary erginden suwa geçirilse, onda oňa *ters osmos* diýilýär. Ol hadysa häzir giňden duzly suwlardan duzsuz suwlary almak üçin ulanylýar. Munuň özi has hem biziň ýurdumyz üçin uly gelejegi bar bolan usuldyr. Sebäbi bizde içilýän agyz suwlar ýetmezçilik edýär.

Erginleriň bugunyň basyşy. Biziň bilşimiz ýaly, islendik suwuklyk bugarýar we ol buguň basyşy bolýar. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen bugarmak güýçlenýär we onuň basyşy hem ulalýar. Haçanda şol basyş atmosfera basyşyna deň bolanda, suwuklyk (meselem, suw 100°C -da) gaýnaýar. Ýöne arassa suw däl-de, eýsem, maddanyň ondaky ergini alynsa, onda erginiň üstündäki buguň basyşy şol temperaturada hemişe arassa suwuňkydan pesdir. Şonuň üçin ýokary temperatura gerekdir. Diýmek, suwda madda eredilip, ergin alynmagy bilen onuň

doýan bugunyň basyşy peselýär. Şol tapawudyň arassa suwuň bugunyň basyşyna bolan gatnaşygyna *buguň erginiň üstündäki basyşynyň otnositel peselmegi* diýilýär:

$$\frac{p_0 - p}{p_0},$$

bu ýerde p_0 – eredijiniň arassa eredijiniň üstündäki bugunyň basyşy, p – erginiň üstündäki basyş.

1887-nji ýylda fransuz fizigi Raul bu hadysa boýunça aşakdaky kanuny açýar: *eredijiniň doýan bugunyň erginiň üstündäki otnositel peselmegi eredilen maddanyň mol bölegine (paýyna) deňdir*. Onuň matematiki aňladylyşy şeýledir:

$$N_2 = \frac{p_0 - p}{p_0},$$

bu ýerde N_2 – eredilen maddanyň mol paýy.

Netijede, erginiň gaýnama temperaturasy arassa eredijiniňkä görä ýokary bolýar. Oňa *erginiň gaýnama temperaturasynyň ýokarlanmagy* diýilýär ($\Delta t_{\text{gaý}}$). Ol aşakdaky ýaly kesgitlenilýär:

$$\Delta t_{\text{gaý}} \equiv t'_{\text{gaý}} - t_{\text{gaý}},$$

bu ýerde $t'_{\text{gaý}}$ – erginiň gaýnama temperaturasy, $t_{\text{gaý}}$ – arassa eredijiniň gaýnama temperaturasy.

Şeýle hem, erginiň doňma temperaturasy arassa erginiň doňma temperaturasyndan pes bolýar. Oňa *doňma temperaturasynyň peselmegi* ($\Delta t_{\text{doň}}$) diýilýär. Ol aşakdaky deňleme arkaly aňladylýar:

$$\Delta t_{\text{doň}} \equiv t'_{\text{doň}} - t_{\text{doň}},$$

bu ýerde $t'_{\text{doň}}$ – erginiň doňma temperaturasy, $t_{\text{doň}}$ – arassa eredijiniň doňma temperaturasy.

Erginleriň gaýnamagyny we doňmagyny öwrenmek arkaly Raul elektrolit däl gowşadylan erginler üçin gaýnama temperaturasynyň ýokarlanmasynyň we doňma temperaturasynyň peselmeginiň erginiň konsentrasiýasyna proporsionaldygyny anyklaýar:

$$\Delta t_{\text{gaý}} = E \cdot m; \Delta t_{\text{doň}} = K \cdot m,$$

bu ýerde m – erginiň mol – massa konsentrasiýasy (molýallygy), E we K – eredijiniň tebigatyna bagly bolan, ýöne eredilen maddanyň tebigatyna bagly bolmadyk *ebullioskopiki** we *krioskopiki*** hemişelikler. Suw üçin krioskopiki hemişelik $K=1,86$, ebullioskopiki hemişelik $E=0,52$. Benzol üçin $K=5,07$, $E=2,6$.

* *εβullire* «ebullire» – gaýnamak (latynça)

** *κριοσ* «krios» – sowuk (latynça)

Maddalaryň molekulýar massasyny kesgitlemegiň ebulioskopiki we krioskopiki usullary erginleriň gaýnama we doňma temperaturalaryny ölçemeklige esaslanýar. Bu usullaryň ikisi hem himiýada giňden ulanylýar, çünki dürli eredijilerden peýdalanylýp, dürli görnüşli maddalaryň molekulýar massalaryny kesgitlemek bolýar.

Mysal. 200 g suwda 2,76 g gliserin eredilende onuň doňma temperaturasy 0,279 gradusa peselipdir. Gliseriniň molekulýar massasyny kesgitlemeli.

Çözülişi. Ilki bilen gliseriniň 1000 g suwa näçe gramynyň düşýändigini tapýarys:

$$p = 2,76 \cdot \frac{1000}{200} = 13,8 \text{ g.}$$

Erginiň molýallygyny (m) gliseriniň 1000 g suwa we onuň molekulýar massasyna (M) düşýän massasy (p) arkaly aňladýarys:

$$m = \frac{p}{M} = \frac{13,8}{M}.$$

Alnan maglumatlary deňlemä goýup, taparys:

$$\begin{aligned} \Delta t_{\text{doň}} &= K \cdot m; \\ 0,279 &= 1,86 \cdot \frac{13,8}{M}, \end{aligned}$$

bu ýerden gliseriniň molekulýar massasy:

$$M = \frac{1,86 \cdot 13,8}{0,279} = 22 \text{ g/mol.}$$

§ 7.3. Eremeklighiň energetiki effekti

Erginleriň himiki teoriýasy. Erginleriň emele gelmegi çylşyrymly fiziki-himiki prosesdir. XIX asyryň ahyrynda erginleriň emele gelşine we tebigatyna degişli iki sany nazaryýet – erginleriň fiziki we himiki nazaryýetleri ýüze çykdy. Fiziki nazaryýeti 1887-nji ýylda Want-Goff, himiki nazaryýeti 1881-nji ýylda D. I. Mendeleyew esaslandyryrlar.

Suwuk erginler suwuk maddalar ýaly ýakyn tertipdäki içki gurluşa eýedirler. Şunlukda, gowşadylan erginleriň gurluş-strukturasy eredijiniň gurluşyna, konsentirlenen erginleriňki bolsa, erän maddanyň gurluşyna ýakyn bolýar.

Suwuk erginlerde erän maddanyň bölejikleri olary gurşap alýan eredijiniň bölejikleri bilen baglanyşyklydyrlar. Bu komplekslere *solwatlar* diýilýär, suw erginlerdäkilere bolsa, gidratlar diýlip atlandyrylýar. Erginler baradaky şeýle düşünje baryp XIX asyryň 60-njy ýyllarynda D. I. Mendeleyewiň işlerinde ýüze çykypdy.

Eksperimental faktlaryň esasynda, ol erginlerde erän maddanyň suw bilen kesgitli himiki birleşmesiniň bardygy baradaky çaklamany öňe sürdi. Bu ideýa erginleriň himiki nazaryýetiniň esasyňy düzdi. Erginleriň himiki nazaryýeti eredijä inert gurşaw hökmünde garaýan we erginleri ýönekeý mehaniki garyndylara deňeýän erginleriň fiziki nazaryýetinden tapawutlanýar.

Erginleriň himiki nazaryýetine solwat ýa-da gidrat nazaryýeti hem diýilýär.

Fiziki nazaryýet boýunça erginlere erediji bilen erän maddanyň mehaniki garyndysy hökmünde seredilýär. D.I.Mendeleyewiň solwat (gidrat) nazaryýeti boýunça eredijiniň molekulasy bilen erän maddanyň bölejikleriniň arasynda himiki täsirleşme bolup, olar solwatlary-gidratlary emele getirýärler. Adatça, gidratlar, köplenç, erginler bugardylanda dargayan durnuksyz birleşmelerdirler. Ýöne kähallatlarda gidratlar şeýle bir berk welin, erän madda erginden bölünip alnanda suw onuň kristallarynyň düzümine girýär.

Gidratlar erginden çökdürilip, gaty madda görnüşinde alnanda hem belli mukdarda eredijiniň – suwuň molekulasyňyň özüne birleşdirip kristallaşýarlar. Köp maddalar suwuň molekulasyňyň öz düzümlerinde saklap bilýärler. Meselem, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Olar gyzdyrylanda düzümindäki suwy ýitirýärler. Ol duzlaryň reňki hem şoňa bagly bolýar. Meselem, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gök reňkli, CuSO_4 bolsa, ak reňklidir. Kristallaryna suwuň molekulasy girýän maddalara *kristallogidratlar* diýilýär, olaryň düzümindäki suwa bolsa, *kristallizasiýalaýyn suw* diýlip atlandyrylýar.

Eremekligiň energetiki effekti. Ereme prosesinde eredilýän maddada we eredijide molekulalaryň (atomlaryň, ionlaryň) arasyndaky baglanyşyk bozulýar. Bu bolsa, elbetde, energiýanyň harçlanmagy bilen baglanyşyklydyr. Şol bir wagtda kompleks emele gelme (solwatasiýa) prosesi bolup geçýär, ýagny erän maddanyň we eredijiniň bölejikleriniň arasynda baglanyşyk ýüze çykýar, ol bolsa energiýanyň bölünip çykmagy bilen bilelikde bolup geçýär. Eremekligiň umumy energetiki effekti, bölünip çykýan we siňdirilýän energiýanyň gatnaşygyna baglylykda hem položitel, hem otrisatel bolup biler. Gazlar we suwuklyklar erände, adatça, ýylylyk bölünip çykýar. Hususanda, suw bilen spirtiň garylmagy ýylylyk bölünmegi bilen bilelikde bolup geçýär, diýmek, ereme prosesi ekzotermiki prosesdir. Gaty maddalar suwda eredilende ýylylyk bölünip çykyp hem, siňdirilip hem bilner. Meselem, NaOH , KOH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CuSO_4 ýaly esas duzlar, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ýaly suwuk kislotalar hem suw bilen garyşyp ergin emele getirende ýylylyk bölünip çykyp emele gelen ergin gyzýar. Emma käbir maddalar suwda erän ergin emele getirende, emele gelen ergin sowayar, meselem, NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 we ş.m. maddalar erände, şeýle ýagdaýy görmek bolýar. Bu endotermiki prosesdir. Şeýle bolansoň, gyzdyrylma olaryň ereýjiligine dürli derejede täsir edýär. Eger-de madda-

nyň (KOH) eremeği ýylylyk bölünip çykmaklyk bilen bilelikde geçýän bolsa, onda onuň ereýjiligi peselýär. Eger-de madda (NH_4NO_3) ýylylyk siňdirmek bilen bilelikde ereýän bolsa, onda gyzdrylma onuň ereýjiligini ýokarlandyrýar.

Maddanyň 1 moly erände bölünip çykýan ($\Delta H = -x$), ($\Delta H < 0$) ýa-da siňdirilýän ($\Delta H = +x$, $\Delta H > 0$) ýylylyga (ΔH) *ereme ýylylygy* diýilýär. Meselem, KOH eremek ýylylygy $\Delta H = -55,65 \text{ kJ/mol}$, NH_4NO_3 -üňki bolsa $\Delta H = +26,48 \text{ kJ/mol}$ bolýar. Şeýle ýagdaý eremeğiň çylşyrymly fiziki-himiki prosesidigini tassyklaýar. Bu bolsa ergin emele gelmekde birnäçe prosesleriň geçýändigini görkezýär. Onda ergin emele gelende, şu aşakdaky ekzotermiki we endotermiki prosesler bolup geçýär:

1. Maddanyň kristalliki gözenekleri – gurluşy bozulýar. Bu endotermiki prosesdir, ýagny $\Delta H_{\text{kr}} > 0$.

2. Erän maddanyň bölejikleriniň erginiň hemme göwrümüne deň derejede ýaýramagy bolup geçýär. Bu hem endotermiki proses, $\Delta H_{\text{ýaýr}} > 0$.

3. Erän maddanyň bölejikleriniň eredijiniň molekulasy bilen özaratäsirleşmegi – solwatasiýa, gidrotasiýa bolup geçýär. Bu bolsa, ekzotermiki prosesdir $\Delta H_{\text{täş}} < 0$.

Ýokardaky mysallaryň görnüşi ýaly, şol bir metalyň hem dürli birleşmeleri erände ýylylygyň hem bölünip çykmagy, hem siňdirilmegi bolup geçýär. Meselem, kaliniň, natriniň birleşmelerinden, KOH, NaOH, kristallik maddalar erände, ýylylyk bölünip çykýar. Şunlukda, ekzotermiki proses bolup geçýär, $\Delta H < 0$.

KNO_3 , NaNO_3 ýaly kristalliki birleşmeler erände, endotermiki proses bolup geçýär we ýylylyk siňdirilýär, $\Delta H > 0$. Bu ýagdaýy ýokarda görkezilen 3-nji prosesiniň ýylylyk effektleriniň jemi kesgitlenilýär. Mysal üçin, NaOH, KOH erände, $\Delta H_{\text{kr}} + \Delta H_{\text{at}} < \Delta H_{\text{täş}}$ bolsa, onda ergin gyzyar. NaNO_3 , KNO_3 erände, $\Delta H_{\text{kr}} + \Delta H_{\text{ýaýr}} > \Delta H_{\text{täş}}$, şeýlelikde, ergin sowýar.

Suwuk maddalar suwuklykda erände, diňe bir temperatura üýtgemän, eýsem, göwrümiň hem üýtgemegi bolup geçýär. Meselem, 1 litr H_2O , bir litr $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ goýulsa, onuň göwrümi 2 litr bolman, eýsem, 1,93 litr bolýar, ýagny göwrümiň üýtgemegi $\Delta V = 3,5\%$ deň bolýar. Diýmek, eremeklik fiziki-himiki proses bolup, ergin hem fiziki-himiki ulgamdyr. Ol mehaniki garyndy bilen himiki birleşmäniň aralygydyr.

§ 7.4. Erginleriň konsentrasiýasynyň aňladylyşy

Maddalaryň ereýjiliginiň dürli bolşy ýaly, alnan erginde olaryň erän mukdary hem dürli (köp ýa-da az) mukdarda bolup biler. Erginde eredilen maddanyň görkezijisi hökmünde *konsentrasiýa* diýilýän düşünje ulanylýar. *Erginiň konsentrasiýasy* diýlip, erginiň göwrüm (ýa-da massa) birliginde eredilen maddanyň mukdaryna aýdylýar. Ýokary konsentrasiýaly erginlere *konsentrirlenen erginler*, pes konsentra-

siýaly erginlere bolsa, *gowşadylan erginler* diýilýär. Şeýle hem eredilen maddanyň mukdaryna görä ergin *doýgun däl*, *doýgun* we *aşa doýgun* erginlere bölünýärler. Hemişelik temperaturada (berlen temperaturada) şol eredijide madda ýene-de eräp bilýän bolsa, onda şonuň ýaly ergine, ýagny eredilen maddanyň ereýjiliginden pes mukdarda eredilip taýýarlanan erginine *doýgun däl ergin* diýilýär. Meselem, 100 g suwda 100 g gant erän bolsa, onda ol doýmadyk ergin bolýar, çünki gandyň suwda ereýjiligi – 20 °C temperaturada 100 g suwda 200 g ganda deňdir ýa-da nahar duzunyň NaCl 100 g suwdaky ereýjiligi 36 g-dygy belli bolsa, suwuň 100 gramyna 36 gramdan az NaCl goşulyp ergin taýýarlanan ergin doýgun däl. Alnan maddanyň şol temperaturada ondan köp eremeyän erginine, ýagny ereýjiligine görä eredilýän madda ýokary (maksimal) mukdarda goşulyp taýýarlanan ergine *doýgun ergin* diýilýär. Şondan artyk goşulsa, onda madda eremän çököýär. Meselem, 100 g suwda 20 °C-da 200 g gant erän bolsa, şol gandyň doýan erginine 200 g-dan artyk gant goşulsa, onda ol eremän erginiň düýbüne çököýär. Eger-de ergin eredilýän madda ereýjiliginden artyk goşulyp taýýarlanylýan bolsa, onda oňa *aşa doýgun ergin* diýilýär. Aşa doýgun erginler emeli şertler döredilip, taýýarlanylýar we durnuksyz bolýarlar. Şonuň üçin, sähelçe daşarky şertiň üýtgemegi zerarly ondaky artykmaç eredilen maddanyň mukdary kristallar görnüşinde bölünip çykýar.

Erginleriň esasy häsiýetnamasy onuň düzümidir. Olaryň düzümini aňlatmak üçin dürli usullary ulanylýar.

Ergindäki erän maddanyň mukdary ölçegsiz birliklerde – paýlarda, göterimlerde ýa-da ölçegli ululyklarda konsentراسيýalarda aňladylyp bilner.

Belläp geçişimiz ýaly, erginiň ýa-da eredijiniň bellibir göwrümünde ýa-da agramynda erän maddanyň mukdaryna *erginiň konsentراسيýasy* diýilýär. Şonuň üçin hem, ol göwrüm hem-de agram konsentراسيýalary görnüşinde, *massa* ýa-da *göwrüm* birliklerinde aňladylyr. Konsentراسيýa *c* harpy bilen belgilenilýär.

Agram birliginde prosent we molýal konsentراسيýalary aňladylyr, göwrüm birligine bolsa, molýar we normal (ekwiwalent) konsentراسيýalar degişlidirler. Bular amalyýetde köp ulanylýany prosent konsentراسيýasydyr. 100 g ergindäki erän maddany gram mukdaryny görkezýän konsentراسيýa *prosent* (%) *konsentراسيýasy* diýilýär we ol $c_{\%}$ ýa-da $c(\%)$ görnüşde belgilenýär. Oňa massa paýy hem diýilýär we ol W harpy bilen belgilenilýär:

$$c_{\%} = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100,$$

bu ýerde $\frac{m_1}{m_2} = W$ – massa paýy, m_1 – erän maddanyň massasy, m_2 – erginiň massasy, ol $m_2 = V \cdot \rho$ aňlatma arkaly tapylýar, bu ýerde bolsa, aňlatmadaky V – erginiň göwrümi, ρ – onuň dykzlygy, onda prosent konsentراسيýasy

$$c_{\%} = \frac{m_1}{V \cdot \rho} \cdot 100.$$

Meselem, 5% NaCl ergini, diýmek, şol erginiň 100 g 5 g erän NaCl we 95 g H₂O bar diýiligidir. Şeýle hem erginiň we eredijiniň mukdary *mg*, *g*, *kg*, tonna agram birliklerinde bolup biler. Bellibir prosent konsentrasiýaly ergin taýýarlamak üçin proporsiýa düzmeklikden peýdalanylyp bilner. Aýdaly 250 g 10%-li NaCl erginini taýýarlamaýy diýeliň. Şunuň üçin ilki eredilýän maddanyň mukdaryny tapalyň. Şeýlelikde, şeýle proporsiýa düzýäris:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ g erginde} \text{ — } 10 \text{ g NaCl bar, onda} \\ 250 \text{ g erginde} \text{ — } x \text{ g NaCl bolmaly.} \end{array}$$

Bu sanlary biri-birine atanaklaýyn köpeldip alýarys:

$$100 \cdot x = 250 \cdot 10, \text{ bu ýerden } x = \frac{250 \cdot 10}{100} = 25 \text{ g.}$$

Diýmek, 25 g NaCl almaly. Onda ony eretmäge gerek suwuň mukdary 250–25=225 g-a deňdir.

Olaryň jemi, ýagny 225 g H₂O + 25 g NaCl = 250 g ergin bolýar. Diýmek, terezide 25 g NaCl duzuny çekip almaly we ony 225 g suwda eretmeli. Iş ýüzünde ulanmaga oňaly bolmagy üçin suwuň mukdary gramlap däl-de, eýsem, göwrüm birligi bolan millilitrde (*ml*), litrde (*l*), kubmetrde (*m*³) aňladylýar. Sebäbi otag temperaturasynda arassa suwuň dykzlygy bire deňdir. Şonuň üçin: 1 g = 1 *ml*; 1 *kg* = 1 *L*; 1 tonna = 1 *m*³.

Umuman, erginiň göwrüm birliginden agram birligine ýa-da, tersine, agram birliginden göwrüm birligine geçmek üçin onuň dykzlygy (ρ) ulanylyp bilner:

$$\rho = \frac{G}{V},$$

bu ýerde *G* – erginiň massasy (*mg*, *g*, *kg*, ...), *V* – erginiň göwrümi (*ml*, *L*, *m*³). Bu ýerden

$$G = \rho \cdot V; \quad V = \frac{G}{\rho}.$$

Her bir maddanyň belli % konsentrasiýaly ergini üçin onuň dykzlygy himiki maglumat kitapçalarynda berilýär. Meselem, konsentrasiýasy 20% H₂SO₄ ergininiň dykzlygy $\rho = 1,143 \text{ g/ml}$ (18°C). Onda şol erginiň 250 *ml* göwrüminiň agramy

$$G = \rho \cdot V = 1,143 \cdot 250 = 285,75 \text{ g.}$$

Mysal. 20%-li 500 *ml* H₂SO₄ erginde näçe H₂SO₄ bar. Munuň üçin ilki erginiň göwrümini grama geçirýäris ($\rho = 1,143 \text{ g/ml}$):

$$G = \rho \cdot V = 1,143 \cdot 500 = 571,50 \text{ g.}$$

Onda gözlenilýän sany aşakdaky proporsiýa boýunça tapýarys:

$$\begin{aligned} 100 \text{ g erginde} &\text{--- } 20 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ bar, onda} \\ 571,50 \text{ g erginde} &\text{--- } x \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ bolmaly.} \end{aligned}$$

Bu ýerden:

$$100 \cdot x = 20 \cdot 571,5; \quad x = \frac{20 \cdot 571,5}{100} = \frac{571,5}{5} = 114,30 \text{ g.}$$

Diýmek, şol erginde 114,30 g H₂SO₄ bar.

Adatça, erginleriň konsentrasiýalarynyň ulaldygyça olaryň dykzlygy hem artýar. Käbir maddalaryň dürli göterim konsentrasiýaly erginleriniň dykzlygy 7.1-nji tablisada getirildi.

7.1-nji tablica

**Erginiň dykzlygynyň onuň prosent konsentrasiýasyna
baglylykda üýtgeýşi**

Erginiň % konsentrasiýasy	Erginiň dykzlygy ρ , g/ml (18°C)			
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	KOH	NaOH
4	1,027	1,022	1,133	1,046
8	1,055	1,044	1,065	1,092
10	1,069	1,056	1,082	1,115
20	1,143	1,119	1,156	1,203
30	1,224	1,184	1,263	1,310
40	1,307	1,238	1,411	1,416
50	1,3991	1,316	1,511	1,540

Umuman, erginiň prosent konsentrasiýasy ($c_{\%}$) aşakdaky formula bilen tapylýar:

$$c_{\%} = \frac{m}{G} \cdot 100,$$

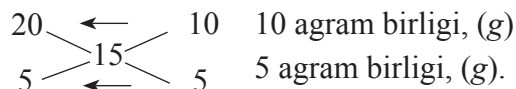
bu ýerde m – eredilen maddanyň agramy (g), G – erginiň agramy (g).

Bu formulanyň üsti bilen gerek bolan halatynda m we g ululyklar hem tapylyp bilner:

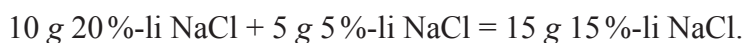
$$m = \frac{c_{\%} \cdot G}{100}; \quad G = \frac{m \cdot 100}{c_{\%}}.$$

Köp halatlarda prosent konsentrasiýaly ergin diňe bir eredijiniň we eredilen maddanyň üsti bilen däl-de, eýsem, iki sany şol bir maddanyň dürli konsentrasiýaly erginleriniň üsti bilen hem taýýarlanylýp bilner. Munuň üçin atanaklama ýa-da garyşdyrma usulyndan peýdalanylýar. Meselem, 20%-li we 5%-li NaCl erginle-

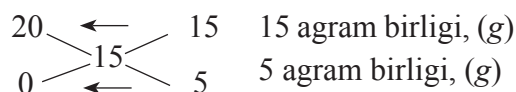
rinden 15%-li NaCl erginini taýýarlamaly diýeliň. Zerur ergini taýýarlamak üçin aşakdaky atanaklama çyzgysyndan peýdalanylýar:



Bu ýerde berlen erginleriň konsentrasiýalaryndan taýýarlanmaly erginiň konsentrasiýasy atanaklaýyn halda aýrylýar. Tapylan tapawutlara deň bolan mukdarda garşylyklaýyn erginlerden agram birliğinde alynýar we garylýar. Diýmek, ýokardaky mysalda 10 g 20%-li NaCl ergini bilen 5 g 5%-li NaCl ergini alynýar we garylýar ýa-da başgaça:



Haçanda, şol iki erginiň biri hökmünde arassa suw ulanylsa, onda onuň konsentrasiýasy 0% diýlip alynýar. Meselem, suwdan we 20%-li NaCl erginden 15%-li NaCl erginini aşakdaky çyzgy boýunça taýýarlanylýar:



Öňki aýdyşymyz ýaly, agram konsentrasiýalaryna *molýal konsentrasiýasy* (ol c_m bilen belgilenýär) hem degişlidir. Molýal konsentrasiýasy (m) – bu eredilen maddanyň mukdarynyň eredijiniň mukdaryna bolan gatnaşygydyr. Adatça, ol 1 000 g eredijä (suwa) dogry gelyän eredilen maddanyň molunyň sanyny görkezýär. Konsentrasiýanyň bu görnüşi amalyýetde seýrek ulanylýar.

Himiýa tejribesinde, köplenç, göwrüm konsentrasiýalary bolan *molýar* we *normal* (ýa-da ekwiwalentiň molýar konsentrasiýasy) konsentrasiýalary has giňden ulanylýar.

Molýar konsentrasiýa ýa-da molýarlylyk c_M ýa-da M bilen belgilenilip, 1 litr erginde erän maddanyň mol sanyny (birliги – mol/L) görkezýär:

$$c_M = \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot V},$$

bu ýerde m_1 – eredilen maddanyň massasy (g), M – şol maddanyň molekulýar massasy, V – erginiň berlen göwrümi (ml).

Meselem. 2 M ýa-da $c_M = 2 \text{ mol/L}$ -e deň bolan H_2SO_4 ergini alynsa, onda şol erginiň 1 litrinde: $98 \cdot 2 = 196 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4$ erän bolmaly, bu ýerde 98 – kükürt kislotasynyň molýar massasy.

Normal konsentrasiýa ýa-da normallylyk (ýa-da ekwiwalentiň molýar konsentrasiýasy) c_N ýa-da N bilen belgilenilip, ol 1 litr erginde erän maddanyň mol-ekwiwalent sanyny (birligi mol/L) görkezýär:

$$c_N = \frac{m_1 \cdot 1000}{E \cdot V},$$

bu ýerde m_1 – eredilen maddanyň massasy (g), E – şol maddanyň ekwiwalenti, V – erginiň berlen göwrümi (ml).

M e s e l e m . $2N H_2SO_4$ ergini bolsa, kükürt kislotasynyň ekwiwalenti 0,5 mol bolýandygy sebäpli, onuň 1 litrinde $2 \cdot 0,5 = 1 \text{ mol/L } H_2SO_4$ bar, ýagny $49 \cdot 2 = 98 \text{ g}$ kükürt kislotasy erän bolmaly. Maddalaryň dürli klaslarynyň ekwiwalentleriniň tapylyşyna ön seredilip geçilipdi.

§ 7.5. Erginleriň ähmiýeti

Erginler we ereme prosesiniň Ýeriň mineral we organiki ýaşaýşy üçin ummasyz ähmiýeti bardyr. Onsuz ylym we tehnika oňmaýar. Ýer şaryndaky ähli suw diýlip atlandyrylýan ýerasty, çeşme, derýa, köl, deňiz, okean suwlarynyň hemmesi hakykatda suw däl-de, dürli organiki däl we organiki maddalaryň erginleridir. Hatda howa hem gazlaryň biri-birlerinde erän erginlerdir. Köpsanly minerallar, splawlar gaty erginlere degişlidirler. Şonuň ýaly hem adamdaky, haýwandaky, ösümlüklerdäki suwuklyklaryň ählisi erginlerdir. Şu zatlary göz önüne getirip, erginsiz Ýer ýüzünde ýaşaýşy göz önüne getirip bolmaýar. Mundan başga-da, himiki-tehnologiki önümçiligiň hiç biri hem ergin peýdalanman, işläp bilmeýär. Ylymda hem köp tejribeler, uly açyşlar erginde geçirilýär. Bilşimiz ýaly, erginler hakda bilimli bolmak ýaşaýyşda we durmuşda uly ähmiýete eýedir.

§ 7.6. Elektrolitleriň erginleri

Duzlaryň, kislotalaryň we esaslaryň erginleriniň aýratynlyklary. Geçen bölümlerde gowşadylan erginleriň tabynlyk edýän kanunlary bilen tanyşdyk. Bu kanunlaryň adalatlydygyny eksperimentleriň köpüsiniň netijeleri tassyklaýar. Ýöne, erginleri seredilip geçilen kanunlardan güýçli gyşarýan maddalar bar. Şeýle maddalara duzlar, kislotalar we esaslar degişlidir. Olar üçin osmos basyşy, bug basyşynyň peselmegi, gaýnama we doňma temperaturalarynyň üýtgemegi konsentrasiýasyna laýyk gelýäninden elmydama ýokary bolýar. Meselem, 100 g suwda 1 g NaCl eredilip alnan erginiň doňma temperaturasynyň peselmegi Raul kanuny boýunça hasaplanan $\Delta t_{\text{doň}}$ -dan iki esse diýen ýaly ýokary bolýar. Bu erginiň osmos basyşy hem şonça teoretiki osmos basyşynyň ululygyndan artyk gelýär.

Öň belleýşimiz ýaly, osmos basyşy p adaty erginlerde Want-Goff deňlemesi boýunça aňladylýar:

$$p = c \cdot R \cdot T.$$

Bu deňlemäni osmos basyşy «normal däl» erginlere hem degişli bolar ýaly, Want-Goff berlen erginiň osmos basyşynyň «normal osmos basyşdan» näçe esse uludygyny görkezýän düzediş koeffisiýentini i (izotoniki* koeffisiýenti) girizýär:

$$p = i \cdot c \cdot R \cdot T.$$

Izotoniki koeffisiýent erginleriň her biri üçin eksperimental-tejribe arkaly, meselem, bug basyşynyň peselmegi ýa-da doňma temperaturasynyň aşaklamagy ýa-da gaýnama temperaturasynyň ýokarlanmagy boýunça kesgitlenilýär. Hem osmos basyşy, hem doňma we gaýnama temperaturalarynyň üýtgemeleri erän maddanyň ergindäki bölejikleriniň sanyna proporsionaldygy sebäpli, izotoniki koeffisiýenti i aşakdaky gatnaşyklar arkaly aňladýarys:

$$i = \frac{p'}{p} = \frac{\Delta t'_{\text{gaý}}}{\Delta t_{\text{gaý}}} = \frac{\Delta t'_{\text{doň}}}{\Delta t_{\text{doň}}},$$

bu ýerde p' – Want-Goff we Raul kanunlaryna tabyn bolmaýan erginiň osmos basyşy, $\Delta t'_{\text{gaý}}$ – onuň gaýnama temperaturasynyň ýokarlanmagy, $\Delta t'_{\text{doň}}$ – onuň doňma temperaturasynyň aşaklamagy, p , $\Delta t_{\text{gaý}}$, $\Delta t_{\text{doň}}$ – erginleriň konsentrasiýalary boýunça teoretiki hasaplanan ululyklar.

Käbir maddalaryň 0,2 M erginleriniň izotoniki koeffisiýentleri aşakdaky tablisa getirildi.

0,2 M erginler	$\Delta t_{\text{doň}}$		$i = \frac{\Delta t'_{\text{doň}}}{\Delta t_{\text{doň}}}$
	tapylan	hasaplanan	
KCl	0,673	0,372	1,81 (~2)
KNO ₃	0,664	0,372	1,78 (~2)
MgCl ₂	0,519	0,186	2,79 (~3)
Ca(NO ₃) ₂	0,461	0,186	2,48 (~3)

Görşümiz ýaly, izotoniki koeffisiýentleriň bahalary iki ionly erginlerde (KCl; KNO₃) 2-ä deň, üç ionly erginlerde (MgCl₂; Ca(NO₃)₂) bolsa, üçe ýakyn bolýar. Diýmek, duzlaryň, kislotalaryň, aşgarlaryň erginlerinde osmos basyşy p , $\Delta t_{\text{gaý}}$ we $\Delta t_{\text{doň}}$ tapawutlar düýbünden başga, has uly bahalara eýe bolýarlar.

* ιζοσ «izos» deň we τονος «tonos» – dartgynlyk, basyş (latynça)

§ 7.7. Elektrolitiki dissosiasıya. Güçli we gowşak elektrolitler

Maddanyň erginde ionlaşmagy we dissosiasıyasy. Erginlerde, indiividual suwuklyklardaky ýaly, molekulalaryň özaratäsirleşmesi olaryň ionlaşmagy bilen bilelikde geçip biler. Maddanyň eredijiniň molekulalarynyň täsiri astynda solwatirlenen ionlara dargamagyna maddanyň erginlerde ionlaşmagy ýa-da *elektrolitiki dissosiasıya* diýilýär.

Maddanyň erginde ionlara dargamagy baradaky ideýa 1887-nji ýylda şwed alymy Swante Arrenius tarapyndan aýdylypdy. Ol duzlaryň, kislotalaryň we aşgarlaryň erginleriniň elektrik toguny oňat geçirýändigini, olaryň suwsuz ýagdaýda bolsa togy gowşak geçirýändigini anyklapdyr.

Elektrolitiki dissosiasıyanyň molekulalaryň solwatasıyasynyň netijesindeki proses hökmündäki häzirki zaman nazaryýetiniň düýbünü tutujylar I. A. Kablukow we W. A. Kistýakowskidir. Olaryň nazaryýetinde erän maddanyň erediji bilen özaratäsirleşmesini hasaba almaýan S. Arreniusyň ionlaşma gipotezasyndan tapawutlylykda, elektrolitiki dissosiasıyany düşündirmekde D. I. Mendeleyewiň hödürlän erginleriň himiki nazaryýetinden peýdalanylýar.

Ionlara dargamagyň mümkinçiligi we derejesi erän maddanyň we eredijiniň tebigaty bilen kesgitlenilýär. Ionlara dargama ýa-da *dissosiasıya* (dargadylma) hadysasy hem-de *ionlaşma* (ionlaryň emele gelme) hadysasy bilen baglanyşyklydyr. Meselem, ionly birleşmeler eränlerinde (çünki olar ionlardan düzülen), dissosiasıya bolup geçýär. Şeýle ýagdaýda, eredijiniň ýerine ýetirýän işi gapma-garşylykly alamatly ionlary biri-birlerinden daşlaşdyrmak we olaryň *mollaşmagyna* böwet bolmak üçin şertleri döretmekden ybarat bolup durýar. Eredijiniň molekulalarynyň polýarlygy näçe güýçli boldugyça, şonça-da ionly birleşmeleriň dissosiasıyasy ýeňil geçýär. Kowalent birleşmeler ionlara darganlarynda, baglanyşygyň geterolitiki üzülmese, ýagny *ionlaşma* bolup geçýär.

Elektrik toguna bolan gatnaşygyna görä erginler iki topara: a) elektrik toguny geçirmeýänlere – elektrolit dällere; b) elektrik toguny geçirýänlere – elektrolitlere bölmek bolýar.

Suwda eräp emele getiren erginleri elektrik toguny geçirýän bolsa, onda şeýle maddalara *elektrolitler* diýilýär. Olara hemme duzlaryň suw erginleri, kislotalar we suw esaslaryň suw erginleri degişlidir.

Elektrik toguny geçirýän maddalar, ýagny elektrolitler Arreniusyň nazaryýetine görä, suwda eredilende, ionlara dargaýarlar – dissosiasıya geçýärler.

Elektrolitiki dissosiasıya nazaryýetiniň düýp manysy aşakdakylardan ybaratdyr:

1. Elektrolitleriň molekulalary suwda erände suwuň polýar molekulalarynyň täsirinden zarýadly bölejiklere – položitel we otrisatel zarýadly ionlara dargaýarlar – dissosirleşýärler:



Položitel zarýadlanan ionlara *kationlar* diýilýär. Olara, meselem, wodorodyň we metallaryň ionlary degişlidir. Otrisatel zarýadlanan ionlar *anionlar* diýlip atlandyrylýarlar; olaryň hataryna kislota galyndylarynyň ionlary we gidroksid ionlary girýär. Eredijiniň molekulasy ýaly, ionlar hem erginde tertipsiz ýylylyk hereketli ýagdaýda bolýarlar.

Elektrolitleriň ionlara dargamagy Want-Goff we Raul kanunlaryndan sowulmalary düşündirýär. Meselem, NaCl ergininiň doňma temperaturasynyň peselmeginiň $\Delta t_{\text{doň}}$ şeýle ýokary bolmagyny aşakdaky ýaly düşündirip bolar. Natriý hloridi Na^+ we Cl^- ionlary görnüşinde ergine geçýär. Şunlukda, natriý hloridiniň bir molunda $6,02 \cdot 10^{23}$ bölejik däl-de, eýsem, olaryň sanyndan iki esse köp bölejik bolýar. Şonuň üçin hem, NaCl ergininde doňma temperaturasynyň peselmegi, şonuňky ýaly konsentrasiýaly elektrolit däliň erginine garanda, iki esse köp bolmaly.

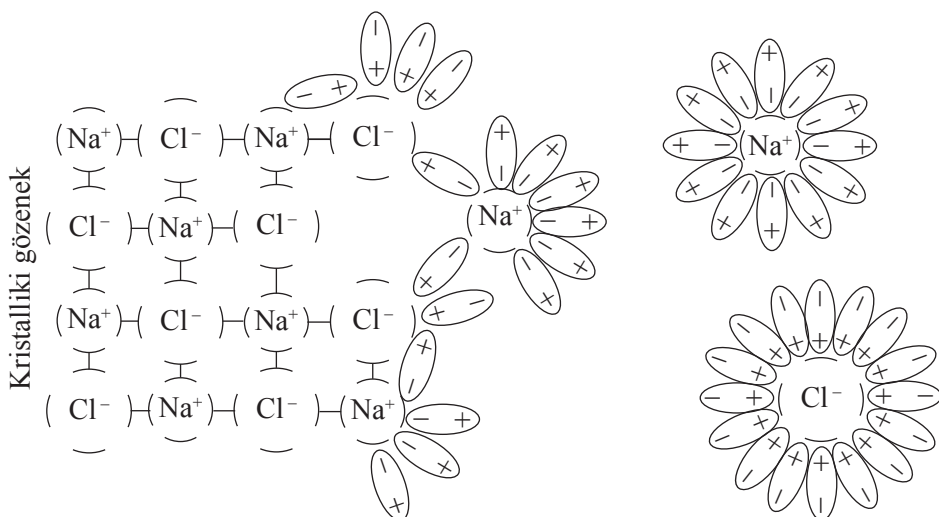
Edil şonuň ýaly,



deňleme boýunça dissosirlenýän bariý hloridiniň örän gowşadylan ergininde osmos basyşy Want-Goff kanuny boýunça hasaplanandan üç esse köp bolýar, çünki erginde bölejik sany BaCl_2 molekula görnüşinde bolandakydan 3 esse köp bolýar.

Dissosiasıya hadysasy. Eredilýän maddanyň suwsuz ýagdaýyndaky gurluşyna baglylykda, onuň dissosiasıyasynyň geçişi dürli hili bolýar. Şunlukda, has nusgawy iki ýagdaý bolýar. Olaryň biri ereýän duzlaryň, ýagny ion gurluşly kristallaryň dissosiasıyasy, beýlekisi – kislotalaryň, ýagny polýar molekulalardan düzülen maddalaryň dissosiasıasydyr. Bu ýerde ion baglanyşykly kristalliki maddalar bolan duzlaryň we polýar molekulaly kislotalaryň dissosiasıalarynyň geçiş mehanizmleriniň tapawutlanýandygyny bellemelidiris.

Haçanda duzuň, meselem, natriý hloridiniň NaCl kristallary suwa düşende, onuň üst-ýüzünde ýerleşen ionlar suwuň polýar molekulalaryny özlerine tarap dartýarlar (ion-dipol täsirleşmesi). Suwuň molekulalary natriý ionlaryna özleriniň otrisatel polýuslary bilen, hlorid ionlaryna bolsa položitel polýuslary bilen dartylýarlar (7.3-nji surat). Ýöne, eger-de ionlar suwuň molekulalaryny özlerine tarap çekýän bolsalar, onda suwuň molekulalary hem edil şonuň ýaly güýç bilen ionlary özlerine dartýarlar. Şol bir wagtda suwuň dartylan molekulalary hereketde bolan beýleki molekulalar tarapyndan iteklemelere (urgy-zarbalara) sezewar bolmalary başdan

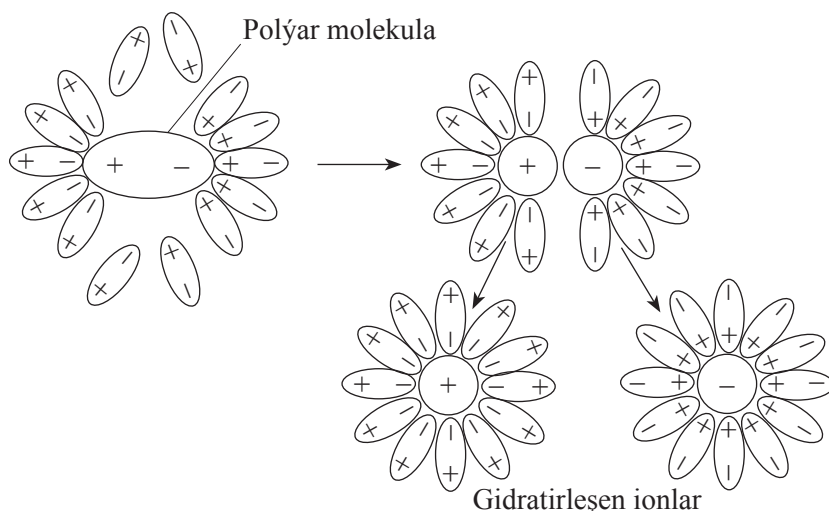


7.3-nji surat. Duzuň ereýşi (dissosiasıýasy)

geçirýärler. Bu zarbalar ionlaryň kristaldaky ýylylyk yrgyldylary bilen bilelikde ionlaryň kristaldan aýrylyp daşlaşmagy we olaryň ergine geçmegi üçin ýeterlik bolýar ekeni. Ionlaryň birinji gatlagynyň yz ýanyndan indiki gatlak ergine geçýär we şeýlelikde, kristal kem-kemden ereýär.

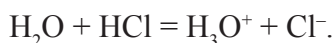
Şeýlelikde, görşümez ýaly, ion baglanyşykly nahar duzunyň molekulasy ilki suwuň polýar molekulalaryny ion-dipol täsirleşme boýunça daşyna üşürüp, soňra H_2O $(-+)$ polýar molekulalary oriýentirlenip, Na^+ ionyny otirisatel tarapy bilen we hlor Cl^- ionyny bolsa, položitel tarapy bilen gurşaýarlar. Olaryň arasynda çekişme güýji emele gelip ionlaryň arasyndaky baglanyşyk gowşap, ionlar kristaldan ergine geçýärler. Şonda ionlary gurşap alýan suwuň polýar molekulalary olary taşlap gitmän, eýsem, himiki tarapdan hem olar bilen baglanyşýarlar, ýagny ionlar «suw donuny» geýýärler. Şeýle ionlaryň suwuň molekulasy bilen täsirleşmesine *gidratasiýa* diýilýär. Şol polýar suw molekulalary bilen gurşalan ionlara *gidratirleşen ionlar* diýilýär. Şeýle täsirleşmegiň netijesinde elektrolitleriň suw erginlerinde, köplenç, ýönekeý Na^+ , H^+ , Cl^- ýaly ionlar bolman, eýsem, gidratirlenen, ýagny suwuň belli-bir mukdaryny öz daşyna örten $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$ ýa-da H_3O^+ , $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_8$ ionlar görnüşinde bolýar.

Polýar molekulalaryň ionlaşmagy hem edil ion molekulalaryňky ýaly bolýar. Olaryň dissosiasıýasy (7.4-nji surat) başgaça bolup geçýär. Suwuň polýar molekulanyň uçlaryna çekilen molekulalary (dipol-dipol özaratäsirleşmegiň netijesinde) onuň polýuslarynyň aralarynyň açylmagyna getirýär, molekulany polýarlaşdyrýar, netijede, ol ionlara dargaýar. Şunlukda, proton (ýagny wodorod atomyň ýadrogy) suwuň molekulasy bilen berk baglanyşyp, gidroksoniý H_3O^+ ionyny



7.4-nji surat. Polýar molekularyň ergindäki dissosiasıyasy

emele getirýär. Meselem, hlorly wodorod görnüşinde eremede bolup geçýän himiki reaksiýany aşakdaky deňleme boýunça aňladýarys:



Bu reaksiýanyň netijesinde, elektronlaryň umumy jübüti hlor atomynda galyp, Cl^- -ionyna öwrülýär, proton H^+ bolsa, suwuň molekulasyndaky kislorod atomynyň elektron gabyjagyna, bardasyna girip, gidroksoniý ionyny H_3O^+ emele getirýär we şeýlelikde, HCl molekulasy dargaýar.

Şuňa meňzeş reaksiýalar beýleki kislotalar, meselem, azot kislotasy suwda erände hem bolup geçýär:



Erginlere geçen ionlar suwuň molekulalary bilen baglanyşan ýagdaýynda galýarlar we *gidratlary* emele getirýärler. Başgaça aýdylanda, dissosiasıýanyň netijesinde erkin ionlar däl-de, ionlaryň eredijiniň molekulalary bilen birleşmeleri emele gelýär. Şonuň üçin hem, islendik eredijiniň umumy ýagdaýynda, şeýle birleşmelere *solwatlar* diýilýär, ýagny bu eredijiler *ionlaşdyryjylar* hasaplanylýar. Degişlilikde, şeýle ionlaryň eredijiniň molekulasy bilen täsirleşmesine *solwatasiýa*, polýar eredijiniň molekulalary bilen gurşalan ionlara bolsa *solwatirleşen ionlar* diýilýär.

Ýöne, adatça, dissosiasıya deňlemelerinde ionlaryň formulalary ýazylýar, olaryň gidratlary ýa-da solwatlary görkezilmeyär. Üstesine-de, ionlar bilen baglanyşan eredijiniň molekulalarynyň sany elmydama belli bolup durmaýar we erginiň konsentrasiýasyna we beýleki şertlere baglylykda üýtgeýär.

Ion hem-de molekulýar gurluşly maddalaryň dissosiasiasyna eredijiniň molekulalarynyň polýarlylygy ýardam berýär. Şonuň üçin hem, diňe bir suw däl, eýsem, beýleki polýar molekulalardan düzülen suwuklyklar (garynja kislotasy, etil spirti, ammiak we başgalar) hem ionlaşdyryjy eredijilerdirler: bu suwuklyklarda eredilen duzlar, kislotalar we aşgarlar ionlara dissosirlenýärler.

2. Ionlaryň häsiýetleri olaryň atomlarynyň ýa-da molekulalarynyň häsiýetlerinden tapawutly bolýar. Meselem, natriniň we hloruň (Na, Cl) ionlary nahar duzunyň düzümini düzmek bilen adamyň ýaşaýşyny goldaýar, duzsuz nahar iýilmeýär. Emma natriniň atomy Na ýa-da hloruň molekulasy Cl_2 haýsy hem bolsa bir ýol bilen adam organizmine düşse, ölüm ýagdaýa çenli eltip bilýär. Ondan başga-da, Na^+ we Cl^- ionlary gyzdyryp eredilen erginde bolup bilýärler. Emma natriniň atomy Na – gaty madda, hloruň molekulasy bolsa Cl_2 gaz halynda bolýar.

Dissosirlenme derejesi. Elektrolitleriň güýji. Dürli elektrolitler şol bir eredijide ýa-da şol bir elektrolit dürli eredijide deň derejede ionlara dargamaýarlar. Diýmek, ionlara dargama elektrolitiň we eredijiniň tebigatyna hem bagly bolýar. Dürli eredijilerde eremeklik we ionlaşmaklyk eredijiniň dielektrik hemişeligine ϵ bagly bolýar. Ol näçe köp bolsa şonça hem onuň ionlaşdyryjylyk ukyby uly bolýar. Suwuň molekulasyň dielektrik hemişeligi 80-e deňdir. Şonuň üçin hem, suwda köp maddalaryň molekulalary ionlara dargaýarlar. Dürli molekulalaryň şol bir eredijide iona dargamagy dürli bolany üçin dissosiasiya derejesi diýen düşünje girizilýär. Dissosiasiya derejesi grek harpy α (alfa) bilen belgilenilýär. Umumy erän molekulalaryň näçesiniň ionlara dargandygyny (sanyny) görkezýän ululyga *dissosiasiya derejesi* diýilýär. Ol eredilen maddanyň dissosiasiya sezewar bolan, ýagny ionlara dargan molekulalarynyň sanynyň n , umumy erän molekulalarynyň sanyna N bolan gatnaşygydyr:

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

Dissosiasiya derejesini prosentlerde aňladylýar, şonuň üçin hem, ýokarky gatnaşyk 100%-e köpeldilýär:

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%.$$

Elektrolitleri, esasan, iki topara: güýçli we gowşak elektrolitlere bölüp bolýar. Güýçli elektrolitler suw erginlerinde iş ýüzünde tutuşlygyna (bütinleý) dissosirlenen ýagdaýynda bolýar. Düýp manysy boýunça olar üçin dissosiasiya derejesi diýen düşünjani ulanmak bolmaýar. Gowşak elektrolitler suw erginlerinde diňe kem-käsleýin dissosirlenýärler we erginde dissosiasiya sezewar bolmadyk molekulalar bilen ionlaryň arasynda dinamiki deňagramlyk aralaşýar.

Güýçli elektrolitlere duzlaryň ählisi diýen ýaly degişlidir; wajyp kislotalardan we esaslardan olaryň hataryna HNO_3 , HClO_4 , HCl , HBr , H_2SO_4 , KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ we $\text{Ca}(\text{OH})_2$ girýärler.

Gowşak elektrolitleriň hataryna organiki kislotalaryň aglabasy girýärler, meselem, uksus kislotasy CH_3COOH ; wajyp organiki däl birleşmelerden olara H_2CO_3 , H_2S , HCN , H_2SiO_3 we NH_4OH degişlidir.

Dissosiasiya derejesine görä elektrolitler, esasan, üç topara bölünýär: güýçli elektrolitler – $\alpha > 30\%$; orta elektrolitler – $30\% > \alpha > 3\%$; gowşak elektrolitler – $\alpha < 3\%$.

Dissosiasiya derejesi: a) elektrolitiň tebigatyna; b) erginiň konsentrasiýasyna; c) eredijiniň tebigatyna; d) temperatura bagly bolýar.

Konsentrasiýanyň azalmagy we temperaturanyň köpelmegi bilen α köpeliýär.

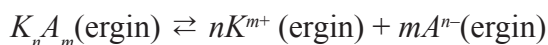
7.2-nji tablisada elektrolitleriň 0,1 N erginleriniň dissosiasiya derejeleri görkezildi. Tablisada getirilen elektrolitleriň (kislotalaryň, esaslaryň we duzlaryň) güýçli, orta we gowşak elektrolitlere degişlidigini kesgitlemeli.

7.2-nji tablica

Elektrolitleriň 0,1 N erginleriniň dissosiasiya derejeleri

Elektrolit	α , %	Elektrolit	α , %	Elektrolit	α , %
HNO_3	92	H_2S	0,07	NaCl	84
HCl	91	KOH	89	NH_4Cl	85
H_2SO_4	58	NaOH	84	Na_2SO_4	69
HF	15	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	77	MgCl_2	76,3
H_2CO_3	0,17	NH_4OH	1,3	MgSO_4	44,9
CH_3COOH	1,3	KCl	86	K_2SO_4	70

Dissosiasiya hemişeligi. Maddanyň elektrolitiki dissosiasiasy, gaýdymly prosesdir. $K_n A_m$ birleşmäniň erginde K^{m+} we A^{n-} ionlara dargama



prosesine massalaryň özaratäsirleşme kanunyny ulanyp, alarys:

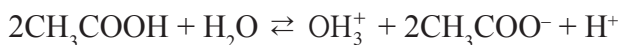
$$K = \frac{[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[K_n A_m]}.$$

Bu ýagdaýda deňagramlylyk konstantasy (hemişeligi) maddanyň ergindäki ionlaşmagyny häsiýetlendirýär, şonuň üçin hem, oňa *ionlaşma hemişeligi* diýilýär. Ionlaşma konstantasy näçe uly boldugyça, birleşme has ionlaşan ýagdaýynda bolýar. Deňagramlylyk konstantasy konsentrasiýa bagly daldigi sebäpli, ionlaşma

konstantasy ionlaşma derejesine garanda, elektrolitiň has umumy häsiýetnamasyny berýär.

Ýöne bu diňe erginlerinde, deňeşdirilende köp bolmadyk ionlary bolan gowşak elektrolitler üçin dogrudyr.

Ýokarda bellänilip geçilişi ýaly, gowşak elektrolitiň ergininde molekulalaryň we ionlaryň arasynda aralaşýan deňagramlylyga himiki deňagramlylygyň kanunlaryny ulanýarys. Meselem, uksus kislotasy suwda eredilende aşakdaky täsirleşme boýunça dissosiasiya (ionizasiya) sezewar bolýar:



we onuň deňagramlylyk hemişeligi

$$K = \frac{[\text{OH}_3^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Gowşadylan erginlerde suwuň konsentrasiýasy, iş ýüzünde hemişelik ululydyr. Şonuň üçin hem, bu ululygy deňagramlylyk konstantasyna girizilse, maksadalaýyk bolýar: $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_a$. Bu ýerde K_a ululyga *kislotanyň* ionlaşma hemişeligi* diýilýär:

$$K_a = \frac{[\text{OH}_3^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

ýa-da aşakdaky ýaly ýönekeýleşdirilip ýazylýar:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Kislotanyň ionlaşma hemişeligini erginiň elektrik geçirijiligini ölçemek arkaly kesgitlep bolýar. Kislota näçe güýçli boldugyça, onuň ionlaşma konstantasynyň şonça uly boljakdygy aýdyň görünýär.

Gowşak elektrolitiň dissosiasiasyna laýyk gelýän deňagramlylyk konstantasyna *elektrolitik dissosiasiasynyň* hemişeligi diýilýär. K ululygy elektrolitiň we eredijiniň tebigatyna, şeýle hem temperatura baglydyr, emma erginiň konsentrasiýasyna bagly däl. Ol berlen kislotanyň ýa-da esasyň ionlara dargaýyş ukybyny häsiýetlendirýär: K hemişelik näçe uly boldugyça, şonça ýeňillik bilen elektrolit dissosirlenýär.

Iki we ondan hem köp metallaryň köp esasly kislotalary, şeýle hem esaslary basgançaklaýyn dissosirlenýärler we basgançaklaryň her biri özüniň dissosiasiya (ionlaşma) konstantasy bilen häsiýetlendirilýär. Bu maddalaryň erginlerinde dürli

* a indeksi *acid* (kislota) iňlis sözünden gelip çykýar.

zarýadly ionlaryň gatnaşmagynda çylşyrymly deňagramlylyk aralaşýar. Meselem, kömür kislotasynyň dissosiasıyası iki basgançakdan ybaratdyr:



Ilkinji deňagramlylyk – *birinji basgançak boýunça dissosiasıya* – K_{a1} bilen belgilenýän dissosiasıya konstantasy arkaly:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

deňagramlylygyň ikinjisi – *ikinji basgançak boýunça dissosiasıya* bolsa, K_{a2} dissosiasıya konstantasy bilen häsiýetlendirilýär:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Jemleýin deňagramlylyk bolan



deňlemäniň jemleýin K_a dissosiasıya hemişeligi

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

aňlatma laýyk gelýär.

K_a , K_{a1} we K_{a2} ululyklar özara biri-birleri bilen

$$K_a = K_{a1} \cdot K_{a2},$$

gatnaşyk arkaly baglanyşýarlar.

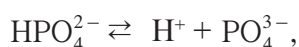
Köp esasly fosfor kislotasynyň ionlaşmagy 3 basgançakdan ybaratdyr:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,25 \cdot 10^{-3};$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,13 \cdot 10^{-8};$$

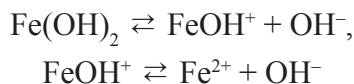


$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,26 \cdot 10^{-2}.$$

Düzümünde kislorod saklaýan organiki däl kislotalar üçin ionlaşmagyň birinji, ikinji we üçünji konstantalary, takmynan, $1 : 10^{-5} : 1 : 10^{-10}$ deň bolan gatnaşykda bolýarlar. Eger-de ýokarda H_3PO_4 üçin getirilen K_{a1} , K_{a2} we K_{a3} ululyklaryň bahalary deňeşdirilse, görkezilen gatnaşygyň dogrudygyna göz ýetirmek kyn däl. Ilkinji wodorod iony molekuladan ýeňillik bilen daşlaşýar, ondan soňrakylar gitdigiçe kynlyk bilen üzülip aýrylýarlar, çünki kislota galyndysynyň otrisatel zarýady artýar (hususan-da, hut şonuň üçin hem, fosfor kislotasynyň ergininde PO_4^{3-} ionlary ýok diýen ýaly).

Esaslaryň güýji barada esaslaryň K_b arkaly belgilenýän* ionlaşma konstantasynyň ululygy boýunça baha berip bolýar. LiOH we NaOH gidroksidleriniň K_b bahalary deňeşdirilende (degişlilikde, $6,75 \cdot 10^{-1}$ we 5,9), ikinji esasyň birinjä garanda güýçlüdigi görünýär.

Köp walentli metallaryň esaslary hem olaryň kislotlary ýaly basgançaklaýyn dissosirlenýärler we basgançaklaryň her biri özüniň dissosiasiya (ionlaşma) konstantasy bilen häsiýetlendirilýär. Meselem, demriň (II) gidroksidiniň dissosiasiasynyň iki:

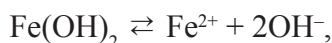


basgançagyna

$$K_{b1} = \frac{[FeOH^+] \cdot [OH^-]}{[Fe(OH)_2]} \quad \text{we} \quad K_{b2} = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]}{[FeOH^+]},$$

dissosiasiya hemişelikleri laýyk gelýär.

Jemleýin deňagramlylyk bolan



deňlemäniň jemleýin K_b dissosiasiya hemişeligi

$$K_b = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2}{[Fe(OH)_2]},$$

aňlatma jogap berýär. Şunlukda:

$$K_b = K_{b1} \cdot K_{b2}.$$

Adatça, elektrolitler üçin, ýagny maddalar basgançaklaýyn dissosirlenende hemişe $K_1 > K_2 > K_3 \dots$ bolýar. Çünki soňraky basgançaklaryň dissosiasiyalary barha gowşak geçýär. Erginiň gowşadylmagy bilen dissosiasiya güýçlenýär. Munuň özi, ionyň neýtral molekuladan üzülip aýrylmagy üçin sarp edilýän energiýanyň minimal bolýandygy we onuň her indiki basgançakda ýokarlanýandygy bilen düşündirilýär.

* b indeksi *base* (esas) iňlis sözünden gelip çykýar.

Eger-de iki iona dargaýan elektrolitiň hemişeligini c harpy bilen, onuň berlen ergindäki elektrolitik dissosiasıýanyň derejesini α bilen aňlatsak, ionlaryň her biriniň konsentrasiýasy $c \cdot \alpha$ bolar, dissosirlenmedik molekulalaryň konsentrasiýasy $c \cdot (1 - \alpha)$ deň bolar. Onda dissosiasiya hemişeliginiň aşakdaky deňlemesini alýarys:

$$K = \frac{(c \cdot \alpha)^2}{c \cdot (1 - \alpha)} \quad \text{ýa-da} \quad K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c.$$

Bu deňleme *Ostwaldyň gowşatma* kanunyny aňladýar. Eger-de elektrolitiň dissosiasiya konstantasy belli bolsa, onuň dürli konsentrasiýalaryndaky dissosiasiya derejesini hasaplamaga mümkinçilik berýär. Deňlemeden peýdalanyň, elektrolitiň dürli konsentrasiýalaryndaky dissosiasiya derejesini bilip, onuň dissosiasiya konstantasyny hem hasaplap bolýar.

Gowşak, ýagny dissosiasıýasy örän pes elektrolitlerde Ostwald kanuny ýönekeýleşýär, şeýle ýagdaýlarda $\alpha \ll 1$ bolansoň, $1 - \alpha \sim 1$ diýip, alyp bileris. Onda $K \cong \alpha^2 \cdot c$ bolar, bu ýerden

$$\alpha \cong \sqrt{\frac{K}{c}}.$$

Bu deňleme gowşak elektrolitiň konsentrasiýasy bilen onuň dissosiasiya derejesiniň arasyndaky baglanyşygy aýdyňlaşdyrýar: *ergin gowşadylanda dissosiasiya derejesi artýar*, ýagny erginiň konsentrasiýasy näçe gowşak bolsa, onuň dissosiasiya derejesi ýokary bolýar.

Alnan bu netije dissosiasiya hadysasynyň tebigatyndan gelip çykýar. Her bir himiki deňagramlylyk ýaly, gowşak elektrolitiň erginindäki deňagramlylyk dinamiki häsiýetdedir, ýagny ol aralaşanda deň tizlikde iki sany proses: dissosiasiya prosesi we oňa ters bolan molekulalaryň ionlardan emele gelme prosesi bolup geçýär. Şunlukda, erginiň gowşadylmagy dissosiasiya prosesine päsgel bermeýär. Ýöne, ionlardan molekulalaryň emele gelmegi kynlaşýar: molekulanyň emele gelmegi üçin zerur bolan ionlaryň çaknyşygynyň ähtimallygy ergin gowşadylanda azalýar.

Käbir gowşak elektrolitleriň 25 °C temperaturada suw erginlerindäki dissosiasıýasynyň hemişelikleri 7.3-nji tablisada getirildi.

7.3-nji tablisa

Käbir gowşak elektrolitleriň 25 °C temperaturada suw erginlerindäki dissosiasıýasynyň hemişelikleri

Elektrolit		Dissosiasiya hemişeligi		
ady	formulasy	K_1	K_2	K_3
1	2	3	4	5
Azot kislotasy	HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	—	—
Wodorodyň peroksidi	H ₂ O ₂	$\cong 10^{-12}$	$\cong 10^{-25}$	—

7.3-nji tablisanyň dowamy

1	2	3	4	5
Kremniý kislotasy	H_2SiO_3	$\cong 10^{-10}$	$\cong 10^{-12}$	—
Kükürtli kislota	H_2SO_3	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-8}$	—
Kükürtli wodorod	H_2S	$6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-14}$	—
Ortofosfor kislotasy	H_3PO_4	$8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Kömür kislotasy	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-14}$	—
Uksus kislotasy	CH_3COOH	$2 \cdot 10^{-5}$	—	—
Ftorwodorod	HF	$7 \cdot 10^{-4}$	—	—
Sianwodorod	HCN	$8 \cdot 10^{-10}$	—	—
Ammoniy gidroksidi	NH_4OH	$2 \cdot 10^{-5}$	—	—

§ 7.8. Ionlaryň işjeňligi

Bilşimiz ýaly, güýçli elektrolitler ionlara doly dargaýarlar. Şonuň üçin hem, ionlaryň arasynda elektrostatiki özara dartýşma we itekleşme güýçleri ýüze çykýar we osmos basyşynyň ululygyna täsir edýär. Ol bolsa elektrolitiň doly dissosirlenmegine garamazdan, bölejikleriň iki, üç esse köpelmegindäki garaşylýanyndan her näme bolsa-da, pes gelýär. Diýmek, elektrolitiň ergininiň ionlaryň konsentrasiýasyna bagly bolan ähli häsiýetleri ergindäki elektrolitiň doly dissosiasiyasyna laýyk gelýän ionlaryň sanyndan az ionly erginiňki ýaly ýüze çykýarlar. Şeýle bolansoň, bu ionlaryň konsentrasiýasy öz berlen ululygyna laýyk deň bolup bilmeýärler, ýagny bolmalysyndan az bolýar. Şonuň üçin, güýçli elektrolitlerde Want-Goff deňlemesindeki izotoniki koeffisiýent bitin 2, 3, 4, ... sanlara deň däl-de, eýsem, şoňa ýakyn bahalara eýe bolýarlar. Meselem, ol kaliý hloridi KCl üçin $i = 1,81$; MgCl_2 üçin $i = 2,79$ we ş.m. Diýmek, konsentrasiýanyň hakyky bahasy bolmalysyndan az bolýar.

Şeýlelikde, güýçli elektrolitlerde ionlarynyň köp bolmagy netijesinde, ionlaryň biri-birleri bilen özara elektrostatiki täsirleşmesiniň täsiri mese-mälim bildirýär. Bu bolsa iony özüni beýlekilerden garaşsyz alyp barmagyndan mahrum edýär. Elektrolitiň häsiýeti onuň ionlarynyň konsentrasiýasy bolmalysyndan başgaça konsentrasyýaly elektrolitiň häsiýeti ýaly bolýar. Munuň netijesi bolup massalaryň özaratäsirleşme kanunundan gyşarma we erän maddanyň konsentrasiýasynyň üýtgemeginde (hususan-da, ergin gowşadylanda) ionlaşma konstantasynyň K ululygynyň üýtgemegi hyzmat edýär.

Massalaryň özaratäsirleşme massalaryň kanunyny güýçli elektrolitlere hem degişli bolar ýaly, deňagramlylyk konstantasynyň aňlatmasynda maddanyň konsentrasiýasynyň ýerine onuň *effektiv* (ýagny täsirde hakyky özüni ýüze çykarýan)

konsentrasiýasy – işjeňlilik (aktiwlik) a diýilýän ululyk goýulýar. Meselem, güýçli $K_n A_m$ elektrolit üçin

$$K = \frac{a_{K^{m+}}^n \cdot a_{A^{n-}}^m}{a_{K_n A_m}}.$$

Işjeňlilik (aktiwlilik) ergindäki ionlaryň ýagdaýyna baha berýär. *Ionyň işjeňligi* diýlip, onuň himiki reaksiýalardaky effektiv konsentrasiýasyna düşünilýär. Konsentrasiýany aňladylyşy ýaly, işjeňlik hem mol/L -de aňladylýar. Işjeňlilik a bilen konsentrasiýanyň c gatnaşygy

$$a = f \cdot c,$$

aňlatmanyň üsti bilen berilýär, bu ýerde f – *işjeňlilik koeffisiýenti*. Ol güýçli elektrolitleriň erginleriniň häsiýetleriniň gowşak elektrolitleriň gowşadylan erginleriniň häsiýetlerinden tapawudyny häsiýetlendirýär.

Dürli ionlaryň işjeňlilik koeffisiýentleri dürli-dürlüdürler. Mundan başga-da, olar şertleriň, hususan-da, erginiň konsentrasiýasynyň üýtgemegi bilen üýtgeýär. Adatça, konsentrlenen erginlerde işjeňlilik koeffisiýenti birden kiçi bolýarlar. Aňryçäk gowşadylan («ideal» erginlere golaý) erginlerde işjeňlilik koeffisiýenti bire golaý, ýagny $a \approx c$. Işjeňlilik koeffisiýentiniň f birden kiçi bolmagy, ionlaryň arasynda olaryň özara baglanyşmagyna getirýän özaratäsirleşmäniň bardygyny görkezýär. Eger-de f bire golaý bolsa, onda ol gowşak ionara özaratäsirleşmäniň bardygyna şaýatlyk edýär. Hakykatdan hem, örän gowşadylan erginlerde ionlaryň arasyndaky ortaça uzaklyk şeýle bir uly welin, ionara güýçleriň täsiri ýüze çykmaýar.

Gowşadylan erginlerde $f \sim 1$ we $a \sim c$ bolýar, ýagny ionlaryň tebigaty olaryň işjeňlilik koeffisiýentine az täsir edýär. Onda berlen ionyň işjeňlilik koeffisiýenti diňe onuň zarýadyna we *ion güýjüne* (μ) bagly diýlip, takmynan, hasap edilse bolar. Ion güýji μ diýlip, erginde bar bolan ähli ionlaryň konsentrasiýalarynyň (c_n) olaryň zarýadynyň (z) kwadratyna köpeltmek hasylynyň ýarym jemine düşünilýär:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + c_3 \cdot z_3^2 + \dots + c_n \cdot z_n^2).$$

Meselem, düzüminde $0,1 \text{ mol/L}$ NaCl we $0,1 \text{ mol/L}$ BaCl_2 bolan erginiň ion güýjüni hasaplalyň. Bu ýerde Na^+ we Ba^{2+} ionlarynyň, degişlilikde, konsentrasiýalary we zarýadlary $c_{\text{Na}^+} = 0,1 \text{ mol/L}$, $z_{\text{Na}^+} = +1$ we $c_{\text{Ba}^{2+}} = 0,1 \text{ mol/L}$, $z_{\text{Ba}^{2+}} = +2$; hlor-ionlarynyň umumy konsentrasiýasy we zarýady $c_{\text{Cl}^-} = 0,1 + 2 \cdot 0,1 = 0,3 \text{ mol/L}$, $z_{\text{Cl}^-} = -1$. Şeýlelikde,

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \cdot (c_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2) = \\ &= \frac{1}{2} \cdot [0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2 + 0,3 \cdot (-1)^2] = \frac{0,1 + 0,4 + 0,3}{2} = \frac{0,8}{2} = 0,4. \end{aligned}$$

Şeýle usul bilen tapylan ion güýjüniň üsti arkaly ýörite himiki maglumat ki-tapçasyndan (himiki sprawoçnikden) degişli işjeňlilik koeffisiýentleri tapylýar. Aşakda dürli ion güýçleri bolan dürli zaryadly ionlaryň erginleri üçin işjeňlilik ko-effisiýentleri berildi:

Erginiň ion güýji, μ	Ionyň zaryady, z			Erginiň ion güýji, μ	Ionyň zaryady, z		
	± 1	± 2	± 3		± 1	± 2	± 3
0,05	0,84	0,50	0,21	0,30	0,81	0,42	0,14
0,10	0,81	0,44	0,16	0,40	0,82	0,45	0,17
0,20	0,80	0,41	0,14	0,50	0,84	0,50	0,21

Diýmek, işjeňlilik ýokary konsentrasiýaly güýçli elektrolitler üçin mahsusdyr. Köp halatlarda has güýçli we ýokary konsentrasiýaly erginler üçin, ionlaryň kon-sentrasiýasy däl-de, işjeňlilik ulanylýar. Onuň has-da termodinamiki hasaplamalar-da ähmiýeti uludyr. Ylmy edebiýatda oňa *işjeňlik* (aktiwlik) hem diýilýär.

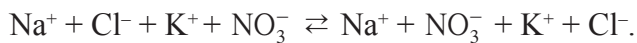
§ 7.9. Elektrolit erginlerdäki ion-çalyşma reaksiýalary

Belläp geçişimiz ýaly, elektrolitleriň suw erginindäki molekulalary, ýagny güýçli elektrolitleriň we elektrolitleriň ýeterlik derejede gowşadylan erginleri ion-lara dargayar, doly ionlaşýarlar. Şonuň üçinem elektrolitleriň arasyndaky reaksiýa-lary ionlaryň arasynda bolup geçýän reaksiýa hökmünde seretmek bolýar. Mole-kulýar görnüşde ýazylan deňlemäni, meselem:



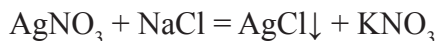
ergindäki reaksiýa üçin ulanmak bolmaz. Sebäbi bu deňleme maddanyň ergindä-ki hakyky ýagdaýyny görkezmeýär we prosesiň ugruny kesgitlemäge mümkinçilik bermeýär. Bu sistemada dissosirlenmedik molekulalar bolman, onda Na^+ , Cl^- , K^+ we NO_3^- ionlary bardyr.

Eger-de reaksiýanyň deňlemesini ion görnüşinde ýazsak:

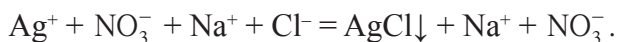


Onda, sistemada ionlaryň arasynda hiç hili himiki täsirleşmeleriň ýokdugyny görmek bolýar. Sebäbi deňlemäniň çep we sag tarapynda konsentrasiýalary deň bo-lan şol bir ionlar bardyr.

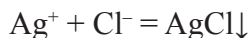
Ýokarda mysal hökmünde getirilen deňlemede KNO_3 -üň deregine AgNO_3 ergi-nini alsak, onda reaksiýanyň deňlemesini molekulýar görnüşde şeýle ýazmak bolar:



ýa-da ion görnüşinde:



Ýagny reaksiýanyň netijesinde, ereýjiligi pes bolan madda emele gelip, deňagramlylyk sag tarapa gyşarar. Ýazgydan deňlemäniň çep we sag tarapyndan bir atly ionlary gysgaldyp, alarys:

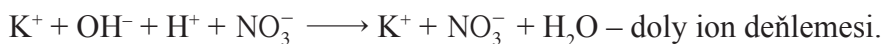


Bu deňlemä reaksiýanyň *gysga ion deňlemesi* diýilýär. Şeýlelikde, reaksiýanyň netijesinde oňa gatnaşýan maddalaryň ionlarynyň zarýadlary üýtgemeyän bolsalar, onda şeýle reaksiýalara *ion-çalyşma reaksiýalary* diýilýär.

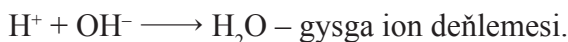
Erginlerde ion reaksiýalaryň deňlemeleri ilki molekulýar, soňra doly hem-de gysga ion deňlemeleri görnüşinde ýazylýar. Olar bellibir şertlerde geçip bilýärler. Bu ýerde erginde ionlaryň arasyndaky reaksiýa, himiki deňagramlylyk ýagdaýynda bolandygy sebäpli, oňa deňagramlylygyň gyşarma düzgünini (prinsipini) ulanyp bolar. Bu prinsipiň esasynda deňagramlylygy bellibir tarapa gyşartmak bolar. Şonuň üçin bolsa, reaksiýanyň emele getirýän haýsy hem bolsa bir maddasyny sistemadan aýyrmak üçin şert döretmek zerur bolup durýar. Şol şertler aşakdakylardan ybaratdyr.

1. Gowşak elektrolitleriň hem-de suwuň molekulasyň emele gelmegi.

Güýçli kislotalar bilen güýçli esaslar özaratäsirleşenlerinde, neýtrallaşmak reaksiýasy geçýär, onda reaksiýa yzyna gaýtman, gowşak elektrolit hökmünde suw emele gelýär:

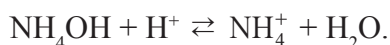
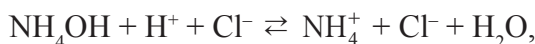
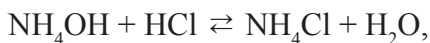


Indi, esasan, haýsy ionlaryň arasyndaky reaksiýa geçenini gysga ion deňlemesinde görkezilýär:

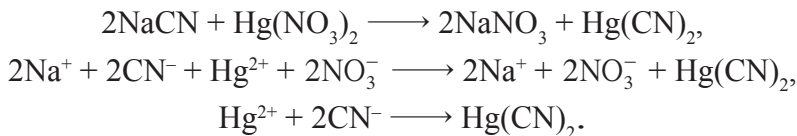


Mundan beýläk, molekulýar, doly ion, gysga ion deňlemesi diýip atlandyрман ýazsak hem oňa şeýle diýip düşünmeli.

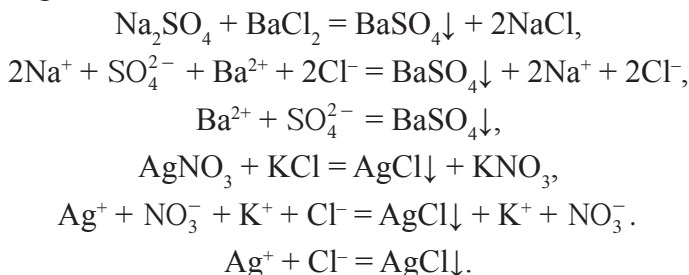
Suwuň molekulasy gowşak elektrolit hökmünde diňe bir bitaraplaşmak reaksiýalarynda emele gelýän bolsa, başga elektrolitleriň arasynda suwdan başga-da, gowşak elektrolitleriň molekulasy emele gelýär. Şeýle şertlerde reaksiýa yzyna hem gaýtmany mümkin, diýmek, reaksiýa ahyryna çenli gitmeýär, meselem:



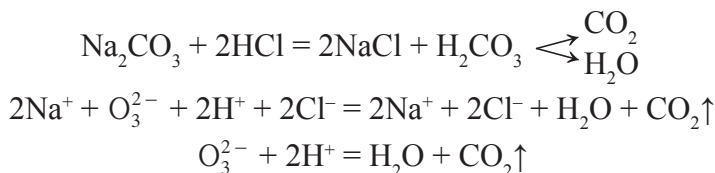
Dissosirlenmegi kyn bolan maddanyň emele gelmegi bilen geçýän reaksiýa hökmünde simap sianidiniň emele gelişini görkezse bolar:



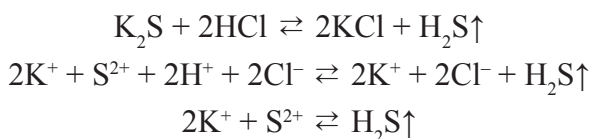
2. Reaksiýanyň netijesinde çökündi – gaty, eremeýän ýa-da az ereýän maddanyň emele gelmegi:



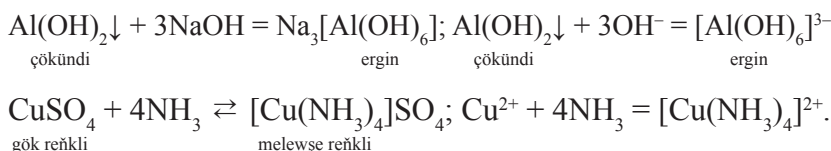
3. Reaksiýa netijesinde molekula görnüşinde gazyň bölünip çykmagy: Erginde Na_2CO_3 duz kislotasy bilen täsirleşende birwagtyň özünde gaz we dissosirlenmesi kyn bolan madda hem emele gelýär:



K_2S duz kislotasy bilen täsirleşende kükürtli wodorod gazy emele gelýär:



4. Erginde düzümi çylşyrymly kompleks birleşmeleriň, ionlaryň emele gelmegi:



Ergindäki ion-çalyşma reaksiýalarynyň iş ýüzünde has ähmiýetlisi çökündi emele getirmek bilen geçýän reaksiýalardyr.

Reaksiýany ahyryna çenli dowam etdirmek we çökmekligi doly geçirmek üçin, reaksiýanyň netijesinde emele gelýän eremesi kyn bolan maddalary çökdür-

mek, himiki taýdan hil we mukdar analizlerini geçirmekde esasy operasiýalarynyň biri bolup durýar.

§ 7.10. Elektrolitiki dissosiasıya nazaryýeti nukdaýnazardan kislotalar, esaslar we duzlar

Kislotalar, esaslar we duzlar suw erginlerinde elektrolitleriň häsiýetlerini ýüze çykarýandygy sebäpli, olara elektrolitiki dissosiasıya nazaryýetine nukdaýnazardan seredip geçeliň.

Kislotalar. Kislotalar üçin aşakdaky umumy häsiýetler:

a) esaslar bilen täsirleşip, duz emele getirme ukyby; b) käbir metallar bilen wodorody bölüp çykarmak bilen bilelikde özaratäsirleşme ukyby; c) indikatorlaryň reňkini üýtgetme ukyby, hususan-da, lakmusy gyzyň reňke öwürmegi; d) turşy tagam mahsusydyr.

Kislotalar – elektrolitiki dissosiasıya netijesinde kation hökmünde diňe wodorodyň ionyny H^+ emele getirýän (berýän) elektrolitlerdir. Olary umumy görnüşde H_nAc_m ýaly (Ac – kislota galyndysy) ýazyp görkezmek bolýar. Kislotalar suw ergininde ionlaşyp, kation hökmünde diňe wodorodyň ionyny H^+ berýär:



Kislotalardaky metala ornuny tutduryp bilýän wodorodyň sanyna görä olaryň esaslygy kesgitlenilýär.

$HCl, HNO_3, HCN, CH_3COOH$ – bir esasly kislotalar;

$H_2SO_4, H_2S, H_2SO_3, H_2SiO_3$ – iki esasly kislotalar;

H_3PO_4, H_3AsO_4 – üç esasly kislotalar.

Iki we köp esasly kislotalar suw ergininde ionlaşanda basgançakly dissosiasıya geçýär:



Esaslar. Esaslaryň suw erginleri aşakdaky umumy häsiýetlere:

a) kislotalar bilen täsirleşip, duz emele getirme ukybyna; b) indikatorlaryň reňkini kislotalaryňkydan başgaça üýtgetme ukybyna (meselem, lakmusy gök reňke öwürmäge); d) özboluşly «sabyň» tagamyna eýe bolýarlar.

Esaslar diýlip, elektrolitiki nazaryýet nukdaýnazardan, ionlaşanda anion hökmünde diňe OH^- – gidroksid ionyny emele getirýän elektrolitlere aýdylýar.

Esaslaryň kislotalylygy olaryň düzümindäki we ionlaşanda aýrylyp, ornuny Ac kislota galyndysyna tutduryp bilýän OH^- gidroksid toparynyň sany bilen kesgitlenýär:

NaOH , KOH ; RbOH , TeOH – bir kislotaly esaslar;

$\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – iki kislotaly esaslar;

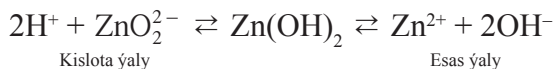
$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – üç kislotaly esaslar.

Esaslar hem ionlaşanda – dissosiasıya geçende başgançakly ionlaşýarlar:



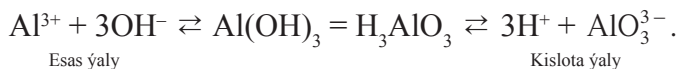
Suwda gowy ereýän esaslara *aşgarlar* diýilýär. Olara NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ we ş.m. degişlidir. Kislotalaryň we esaslaryň dissosiasıyasından görnüşi ýaly, olaryň esasy häsiýetlerini H^+ we OH^- ionlary kesgitleýär. Wodorod iony H^+ (proton) ergine kislota, gidroksid OH^- iony ergine esas (aşgar) häsiýetini berýär.

Käbir elektrolitler suw ergininde iki hili – kislota we esas (aşgar) ýaly ionlaşyp bilýärler. Şol gidroksidlere *amfoter elektrolitler* diýilýär. Olara $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ we ş.m. degişlidir.



Kislota ýaly

Esas ýaly



Esas ýaly

Kislota ýaly

Hakykatda erginde Zn^{2+} we Al^{3+} ionlary gidratirleşip, akwo (suw) kompleksleriň ionlaryny emele getirýärler. Şonuň üçin hem, olaryň dissosiasıyasy şol bir wagtyň özünde ionlaşýan we gidratirleşýän görnüşinde ýazylmaly, meselem, sink gidroksidiniň $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dissosiasıyasyny aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

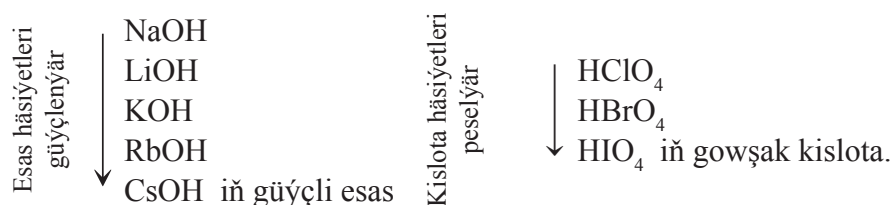


Duzlar. Duzlar suwda eredilende, wodorod ionlaryndan tapawutly položitel ionlary, gidroksid ionyndan tapawutly otrisatel ionlary üzüp aýryp dissosirlenýän elektrolitler hökmünde kesgitläp bolýar. Ähli duzlaryň erginleri üçin umumy şeýle ionlar ýok; şol sebäpli hem duzlar umumy häsiýetlere eýe bolmaýarlar. Olar, adatça, gowy dissosirlenýärler, üstesine-de, duz emele getirýän ionyň zaryady näçe kiçi bolsa, şonça-da dissosiasıya gowy geçýär.

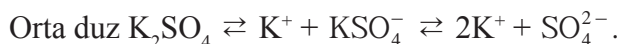
Başgaça aýdylanda, duzlar – suw ergininde dissosirlenende esaslaryň kationlaryny hem-de kislotalaryň anion galyndylaryny emele getirýän elektrolitlerdir.

Şeýle kesgitlemeleriň berilmeginiň esasy sebäbi, turşy duzlar (NaHSO_4 , CaHPO_4) kation hökmünde metal ionlaryndan (Na^+ , Ca^{2+}) başga-da, H^+ ionyny hem berýärler, esas duzlar (Cu(OH)Cl , $\text{Al(OH)}_2\text{NO}_3$) anion hökmünde kislota galyndylaryndan Cl^- , NO_3^- , soňra OH^- ionlaryny hem emele getirýärler.

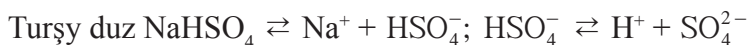
Periodiki tablisada elementleriň toparlarynda ýokardan aşak esas (aşgar) häsiýetler güýçlenip, kislota häsiýetler gowşaýar:



Duzlaryň dissosiasıya hem basgançakly geçýär:



Munuň şeýle ýazylmagynyň sebäbi orta duzuň çalt we gowy ionlaşýandygydyr.



Şeýlelikde, elementleriň gidroksidleriniň häsiýetleri olaryň periodiki sistema-synda ýerleşişine görä esas-amfoter-kislota zygiderliliginde üýtgeýär, meselem, III döwriň elementlerini alyp göreliň:

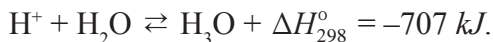


Çepden saga gidroksidleriň kislota häsiýetleri güýçlenip, esas häsiýetleri peselýär. Ýokardaky birleşmelerde NaOH – in güýçli esas, HClO₄ – in güýçli kislota-dyr.

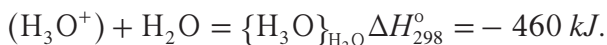
§ 7.11. Suwuň dissosiasıyasy, sredanyň wodorod görkezijisi we indikatorlar

Bilşimiz ýaly, ähli duzlar, güýçli kislotalar, esaslar suw erginlerinde elektroli-tik dissosiasıya oňat geçýärler. Emma gowşak kislotalar, esaslar hem dissosiasıya sezewar bolýarlar. Şeýle hem, eksperiment-tejribeleriň görkezişi ýaly, arassa suwuň özi-de örän gowşak hem bolsa, elektrolitdir, ýagny juda ujypsyz hem bolsa, onuň käbir molekulalarynyň özaratäsirleşmegi netijesinde elektrolitiki dissosiasıya geçýär. Netijede bolsa, wodorod H^+ hem-de gidroksid OH^- ionlary emele gelýär.

Wodorodyň iony ölçegi boýunça wodorodyň atomyndan 10^5 esse kiçi bolan elementar bölejikdir, protondyr. Şular ýaly kiçi ölçegli we örän uly otnositel zarýadly (+1) izolirlenen protonyň, suwuň polýarlaşan molekulalary bilen täsirleşme energiýasy uludyr. Şol bir wagtyň özünde wodorod iony H^+ (ýalaňaç proton) derrew başga, iona dargamadyk, suwuň molekulasy bilen birleşýär, wodorod ionynyň gidratasiýasy geçýär:



Položitel zarýadlanan H_3O^+ ionyna *gidroksoniý iony* diýilýär. Ol suw bilen güýçli ekzotermiki täsirleşýär we *gidratlaşan gidroksoniý iony* emele gelýär:



Wodorodyň iony bilen suwuň molekulasyň has çylşyrymly täsirleşmegi hem mümkindir, ýagny $H_5O_2^+$ – görnüşinde bolup, gidroksid iony bolsa $H_3O_2^-$ bolup biler. Ýöne ýönekeýlik üçin wodorodyň iony diýlip atlandyrylýan H^+ görnüşinde ulanylýar. Hakykatda bolsa, täsirleşýän massalaryň kanunyny ulanyp, suwuň molekulasyň öz-özünden ionlaşmagyny şeýle ýazmaly:



Şeýlelikde, suw erginlerinde H^+ we OH^- ionlarynyň döremegi bilen, şol ionlar hem erginlere turşy ýa-da aşgar häsiýetini berýär. Şeýle bolansoň, himiýada uly ähmiýeti bolan turşy, aşgar ýa-da neýtral (bitarap) sredalary(gurşawlary) häsiýetlendirmek üçin H^+ we OH^- ionlarynyň konsentراسiýalaryny bilmek zerurlygy ýüze çykýar. Munuň üçin H^+ hem-de OH^- birleşip, bitarap birleşme bolan H_2O emele getirýändiginden ugur alynýar. Suwuň, ýagny H_2O , juda ujypsyz hem bolsa aşakdaky ýaly elektrolitik dissosiasiya geçýändiginden ugur alýarys:



Şu deňagramlylygyň konstantasyna (hemişeligine) suwuň dissosiasiasynyň (ionlaşma) konstantasy diýilýär, ol $25^\circ C$ temperaturada bary-ýogy

$$K_{298} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-15} \quad (1)$$

baha deňdir. Ol, meselem, suwuň elektrik geçirijiligi boýunça hasaplanylýp bilner.

$$[H_2O] = c_{H_2O} - [H^+] = c_{H_2O} - [OH^-].$$

Bu ýerde $[H^+]$ we $[OH^-]$ – juda kiçi ululyklardyr. Diýmek, suwuň dissosiasiasy örän azdyr, şonuň üçin hem, suwa iş ýüzünde ionlara dargamaýar diýip hasaplasak, onda, $[H_2O] = c_{H_2O}$. Şonuň üçin hem, suwuň konsentراسiýasyny hemişelik ululyk

diýlip hasap edýäris. Şeýlelikde, ionlaşmadyk molekulalaryň konsentrasiýasyny 1 litr (L) suwdaky molekulalaryň mukdaryna deňdir diýip alsak, onda

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 \text{ g/L}}{18,01 \text{ g/mol}} + 55,56 \text{ mol/L},$$

bu ýerde $1000 \text{ g/L} - 1 \text{ L}$ suwuň massasy (g), $18,01$ – suwuň (H_2O) molekulýar massasy (g/mol).

Görşümüz ýaly, suwuň $55,56$ million molekulasyndan bir molekulasy ionlaşýar. Ony göz önüne tutman, suwuň molekulasyň $g\text{-mol/L}$ -de konsentrasiýasyny 1 L -de hasaplaýarys. Suwuň ionlaşmagynyň konstantasynyň (1) deňlemesini aşakdaky ýaly ýazýarys:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Diýmek, $K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ köpeltmek hasyly hem berlen temperatura üçin hemişelik bolar:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,08 \cdot 10^{-16} \cdot 5,6 = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Onda $K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ köpeltmek hasylyny K_w bilen belgiläp, 25°C -da suwuň ionlarynyň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyny aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Bu ululyga *suwuň ion köpeltmek hasyly* diýilýär. Ol diňe bir arassa suw üçin däl-de, eýsem, islendik maddanyň gowşadylan suw erginleri üçin hem hemişeligidir. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen K_w ulalýar, peselmegi bilen bolsa, kiçelýär. Ýöne, otag temperaturalaryna degişli hasaplamalar üçin, ähli ýagdaýlarda hemişe $K_w = 10^{-14}$ diýlip, kabul edip bolýar. Onuň ululygynyň örän kiçiligi suwda H^+ we OH^- ionlarynyň konsentrasiýalarynyň ujypsyzdygyna şaýatlyk edýär.

Suwuň ion köpeltmek hasyly – örän wajyp ululykdyr, çünki islendik suw ergini üçin OH^- gidroksid ionlarynyň konsentrasiýasy belli bolanda, H^+ (gidroksoniý H_3O^+) ionlarynyň we tersine, $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ ionlarynyň konsentrasiýalary mälim bolsa, OH^- gidroksid ionlarynyň konsentrasiýasyny tapmaklyga mümkinçilik berýär. Arassa suwuň dissosiasıyasyndan görnüşi ýaly, onda $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ ionlarynyň konsentrasiýasy OH^- ionlarynyň konsentrasiýasyna deňdir, ýagny

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-],$$

onda

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = 10^{-14}.$$

Bu ýerden

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/L},$$

bolýandygy gelip çykýar. Bu bolsa islendik suw ergininde $H^+(H_3O^+)$ we OH^- ionlarynyň konsentrasiýalarynyň nola deň däl-digini görkezýär.

Berlen temperaturada suwuň ionlarynyň köpeltmek hasyly üýtgemeyär, şonuň üçin hem, suwa kislotanyň goşulmagy wodorod ionlarynyň konsentrasiýasynyň artmagyna, gidroksid ionlarynyň konsentrasiýasynyň kemelmegine getirýär, çünki olaryň köpeltmek hasyly hemişe 10^{-14} -e deň bolup galmaly. Meselem, eger-de $[H^+] = 10^{-5} \text{ mol/L}$ bolanda:

$$pH = -\lg[H^+] = \lg \frac{1}{[H^+]} = 10^{-9} \text{ mol/L},$$

bolar. Tersine, oňa aşgaryň goşulmagy gidroksid ionlarynyň konsentrasiýasynyň artmagyna, wodorod ionlarynyň konsentrasiýasynyň bolsa kemelmegine alyp barýar.

Netijede, erginde wodorod ýa-da gidroksid ionlarynyň konsentrasiýasy sredanyň (gurşawyň) kislotalykada aşgarlyk derejesiniň ölçegi bolup biler. Olaryň konsentrasiýalary erginlere kislota (H^+) ýa-da aşgar (OH^-) häsiýetini berýär, ýagny erginiň sredasyny (gurşawyny) kesgitleýär, şonuň üçin hem, erginde olaryň konsentrasiýalaryny kesgitlemegiň uly ähmiýeti bardyr. Erginiň sredasyny adaty kesgitlemek üçin diňe wodorod ionyň konsentrasiýasy peýdalanylýar, ýagny

$[H^+] > 10^{-7}$ – sreda turşy häsiýetli;

$[H^+] < 10^{-7}$ – sreda aşgar häsiýetli;

$[H^+] = 10^{-7}$ – sreda neýtraldyr.

Emma tejribede beýle kiçi konsentrasiýalaryň üsti bilen sredany bahalandyrmak (aňlatmak) juda oňaýsyz bolýar. Düşnükli bolar ýaly, ionlaryň köpeltmek hasylyny logarifmläp, alarys:

$$\lg\{[H^+] \cdot [OH^-]\} = \lg[H^+] + \lg[OH^-]$$

ýa-da 25°C temperatura üçin aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$-14 = \lg[H^+] + \lg[OH^-].$$

Hasaplaýyş amalyýetinde reaksiýanyň sredasyna (gurşawyna) mukdar taýdan baha bermekde wodorod ionynyň konsentrasiýasyny däl-de, eýsem, onuň ionynyň konsentrasiýasynyň otrisatel logarifmi ulanylýar we oňa *wodorod görkezijisi pH* diýilýär. Bu düşünje 1909-njy ýylda daniýaly alym Serensen tarapyndan girizilip, ondaky *p* daniýalylaryň matematiki dereje diýmegi aňladýan *potenz* sözünüň başky harpy, *H* harpy bolsa, wodorodyň simwolydyr. Ol «pe-aş» diýlip okalýar.

Wodorod görkezijisi H^+ ionlarynyň ters alamat bilen alnan konsentrasiýasynyň onluk logarifmi ýaly kesgitlenilýär:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = \lg \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad \text{ýa-da} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

Meselem, $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ bolanda, ergininiň wodorod görkezijisi

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-7} = -(-7) = 7 \text{ bolar.}$$

Wodorod görkezijisine meňzeşlikde reaksiýanyň sredasyny gidroksid ionlarynyň görkezijisi pOH bilen hem häsiýetlendirmek bolar:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

Suw üçin $\text{pH} = \text{pOH} = 7$. Turşy we aşgar sredaly erginlerde pOH wodorod görkezijisine görä ters üýtgeýär. Meselem, $\text{pH} < 7$ bolanda, sreda turşy bolsa, $\text{pOH} < 7$ bolanda, sreda aşgardyr. Eger-de, tersine, $\text{pH} > 7$ bolanda, sreda aşgar bolsa, onda $\text{pOH} > 7$ bolanda sreda turşudyr.

Suwuň ion köpeltme hasyly $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ bolýan bolsa, onda ony logarifmläp alan deňlemämizi $\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14$ otrisatel logarifmläp, görkezijileriň jemini alarys:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Diýmek, erginlerde pH (pOH) noldan 14-e çenli üýtgäp biler:

0	7	14
turşy	neýtral	aşgar

Şeýlelik bilen, erginleriň sredasy, köplenç, pH ýa-da pOH görkezijileriň üsti bilen aňladylýar. pH bahalaryna görä erginler aşakdaky sredalara eýe bolýarlar:

$\text{pH} = 7$ – neýtral (bitarap) sreda;

$\text{pH} < 7$ – turşy sreda;

$\text{pH} > 7$ – aşgar sreda.

Sredanyň turşulygyny kesgitlemek örän möhüm meseleleriň biridir. Tebigatda, senagatdaky tehnologiýa proseslerde hem-de oba hojalygynda ulanylýan erginleriň köpüsi üçin, pH-yň örän kesgitli bahasy bolmalydyr. Käbir mysallara seredeliň. Wolframý öndürmekdäki prosesleriň birinde ammoniý wolframaty alynýar Bu duz diňe $\text{pH} = 7,3 \div 7,4$ bolanda, çökündi görnüşinde bölünýär.

Tebigy suwlaryň häsiýetleri, hususan-da, olaryň korroziýalaýyn işjeňligi (aktivligi) örän güýçli derejede olaryň pH-yna baglydyr.

Adamyň we haýwanlaryň ganynyň pH-y berk üýtgeşsiz hemişelik baha eýe bolýar. Aşgazan şiresiniň wodorod görkezijisi 1,7-ä deňdir. Onuň ulalmagy ýa-da kiçelmegi adamyň aşgazanynyň funksiýasynyň bozulmagyna getirýär.

Oba hojalygynda topragyň turşulygyna gözegçilik edilýär. Ösümlikler olaryň bellibir berlen görnüşi üçin mahsus bolan toprak ergininiň kesgitli bir interwalda (çäklerde) ýatan pH-ynyň bahalarynda kadaly ösüp bilýärler. Mysal üçin, bagçylyk üçin $\text{pH} = 5 \div 6$ diýlip kabul edilendir. pH-yň bu bahasy üýtgeşe bolsa, topraga turşy ýa-da aşgar häsiýetli maddalar goşulýar.

Tejribehanada amalyýetinde erginleriň, takmynan, wodorod görkezijisini pH aşgar-kislota häsiýetli indikatorlaryň kömegi bilen, has takyk bahalary ýörite fiziki abzallar bolan pH-metrler arkaly tapylýar.

Kislota-esas indikatorlar ýa-da ýöne *indikatorlar* diýlip, ergindäki wodorod ýa-da gidroksil ionlaryň konsentrasiýasyna baglylykda özüniň reňkini üýtgedip bilýän, molekulasyňyň we dissosirlenen görnüşiniň reňkleri üýtgeşik bolan, gowşak kislota we esas häsiýetli organiki maddalara – ýörite reaktiwlere aýdylýar. Olar erginiň sredasyna baglylykda her hili reňke geçip bilýärler. Meselem, giňden ulanylýan indikator fenoltalein gowşak organiki kislotaadyr. Fenoltaleini umu-mylaşdyryp, HInd görnüşinde ýazmak bolar. Suw ergininde ol aşakdaky çyzgy boýunça dissosirlenýär:



Emma $[\text{Ind}^-]$ konsentrasiýasynyň has azlygy sebäpli ol reňksizligine galýar. Suw ergininiň üstüne aşgar goşulanda, deňagramlylyk sag tarapa gysarýar, sebäbi wodorod ionlary gidroksid ionlary bilen baglanyşyp, ionlaşmasy kyn bolan suwuň molekulasy emele getirýärler, netijede, erginiň reňki melewşe reňke öwrülýär.

Turşy sredaly erginler bilen işlenilende indikator hökmünde dissosiasıýasy esas häsiýetli gowşak organiki esaslar ulanylýar:



Erginde wodorod ionlarynyň konsentrasiýasynyň artmagy (OH^- toparynyň H^+ iony bilen baglanyşmagy netijesinde) deňagramlylygyň sag tarapa gysarmagyna we erginiň reňkiniň üýtgemegine getirýär. Indikatornyň reňkini üýtgeýän pH ululygynyň interwalyna *indikatornyň geçiş interwaly* diýilýär. Dürli interwallardaky indikatorlary saýlap almak bilen erginiň pH-ny kesgitlemek bolýar. Meselem, lakmus indikatorynyň geçiş interwaly $5 < \text{pH} < 6$ -dyr. Käbir indikatorlaryň reňkleriniň geçiş interwallary aşakdaky tablisada görkezildi.

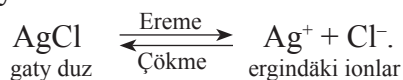
Indikator	Reňki			Reňkiň üýtgemeginiň pH interwaly
	Turşy sredada	Neýtral sredada	Aşgar sredada	
Metil mämişi	Gyzyl (pH < 3,1)	Mämişi (3,1 < pH < 4,4)	Sary (pH < 4,4)	3,1 ÷ 4,4
Metil gyzyl	Gyzyl (pH < 4,2)	Mämişi (4,2 < pH < 6,3)	Sary (pH < 6,3)	4,2 ÷ 6,3
Fenolflalein	reňksiz (pH < 8,0)	Solak-gülgüne (8,0 < pH < 9,8)	Gülgüne (pH < 9,8)	8,0 ÷ 9,8
Lakmus	Gyzyl (pH < 5,0)	Melewşe (5,0 < pH < 8,0)	Gök (pH < 8,0)	5,0 ÷ 8,0

Wodorod görkezijisini has takyk kesgitlemek üçin ýörite fiziki abzallar, pH-metrler ulanylýar.

§ 7.12. Ereýjiligiň köpeltmek hasyly

Öňki belleýşimiz ýaly, himiki maddalaryň suwda ereýjiligi birmeňzeş däl. Köpsanly maddalar suwda juda pes ýa-da düýbünden eremeýär diýen ýalydyr. Meselem, AgCl , CaF_2 , BaSO_4 we ş.m. Emma şonda-da, bu maddalaryň ereýjiligi bilmeli bolýar.

Ereýjiligi pes bolan duzlaryň we gidratlaryň doýgun erginleri güýçli gowşadylandyr. Bu maddalaryň erän bölegi ionlara doly dissosirlenendir, ýagny erginde birleşme molekula görnüşinde bolmaýar. Bu maddalaryň çökündisi bilen onuň doýgun ergininiň arasynda käbir deňagramlylyk ýagdaýyny göz önünde tutup, olaryň elektrolitiki dissosiasiasyny ýazmak bolýar. Meselem, ereýjiligi pes bolan kümşüň hloridiniň çökündisi bilen onuň doýgun ergininiň arasynda şeýle deňagramlylyk emele gelýär:



Bu proses üçin deňagramlylyk konstantasyny (hemişeligini) şeýle aňlatmak bolar:

$$K_{\text{AgCl}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}, \quad (1)$$

bu ýerde $[\text{Ag}^+]$ we $[\text{Cl}^-]$ – deňşilikde, Ag^+ we Cl^- ionlarynyň ergindäki deňagramlylyk konsentrasiýasy; $[\text{AgCl}]$ – çökündidäki AgCl duzunyň konsentrasiýasy. AgCl gaty madda bolandygy üçin, onuň konsentrasiýasy üýtgemeýän hemişelik ululykdyr. Onda (1) formulany aşakdaky ýaly ýazmak mümkin:

$$K_{\text{AgCl}} \cdot [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Bu ýerde hemişelik ululyklar bolan deňagramlylyk konstantasynyň K_{AgCl} we gaty duzuň konsentrasiýasynyň $[\text{AgCl}]$ köpeltmek hasyly hem hemişelik ululykdyr. Ereýjiligi pes bolan elektrolitleriň doýgun erginlerindäki ionlarynyň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasyly berlen temperaturada hemişelik ululykdyr, ýagny:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K_{\text{AgCl}} \cdot [\text{AgCl}] = \text{const.}$$

Bu ululyk ereýjiligi pes bolan elektrolitiň mukdar taýdan ereme ukybyny görkezýär we oňa *ereýjiligiň köpeltmek hasyly* diýilýär we gysgaça EKH diýlip atlandyrylýar.

Diýmek, ýokardaky aňlatmany şeýle ýazmak mümkin:

$$\text{EKH}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Bu deňlemäniň manysy şundan ybarat: *ereýjiligi pes maddanyň doýgun ergindäki ionlarynyň konsentrasiýalarynyň özara köpeltmek hasyly hemişelik ululykdyr*. Beýle diýildigi, şol ionlaryň biriniň konsentrasiýasynyň köpelmegi beýleki ionyň konsentrasiýasynyň azalmagyna getirýär diýiligidir. Sebäbi olaryň umumy köpeltmek hasyly hemişe şol bir ululyk bolup galmaly. Meselem, AgCl duzunyň ereýjiliginiň köpeltmek hasyly $1 \cdot 10^{-10}$ deňdir, ýagny:

$$\text{EKH}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L.}$$

Diýmek, eger-de $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ bolan ýagdaýynda:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]^2 = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L;}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L,}$$

onda

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

Diýmek:

$$\text{EKH}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-5} \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L.}$$

Eger-de şol erginde $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ bolsa, onda $[\text{Cl}^-]$ şu aşakdaka deň bolmaly:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L;}$$

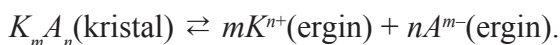
$$[\text{Cl}^-] = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{10^{-8}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

Diýmek,

$$\text{EKH}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-8} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L.}$$

EKH bahasy näçe kiçi bolsa, maddanyň ereýjiligi şonça pes bolýar. Olaryň üsti bilen maddanyň ergindäki ionlarynyň konsentrasiýasyny tapyp bolýar.

Ereýjiligiň deňagramlylygyny umumy görnüşde ýazalyň: geterogen sistema – gaty faza bilen deňagramlylykda duran pes ereýjiligi bolan birleşmäniň doýgun erginine täsirleşýän massalaryň kanunyny ulanallyň. Eger-de ereýjiligi pes bolan $K_m A_n$ birleşme K^{n+} kationlara we A^{m-} anionlara dargaýan bolsa, onda gaty faza bilen erginiň arasynda aşakdaky deňagramlylyk aralaşýar:



Deňagramlylyk gazanylanda, wagt birliginde näçe ion doýgun ergine geçýän bolsa, olaryň şonçasy çökündä gaýdyp barýar. Bu deňleme üçin ereýjiligiň köpeltme hasyly şeýle bolar:

$$\text{EKH} = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n. \quad (2)$$

Deňagramlylygyň deňlemesinden alarys:

$$n \cdot [K^{n+}] = m \cdot [A^{m-}],$$

ýagny

$$[K_m A_n] = \frac{[K^{n+}]^m}{m} = \frac{[A^{m-}]^n}{n}.$$

Bu konsentrasiýalary EKH deňlemesine (2) goýup, duzlaryň ereýjiligi üçin aşakdaky aňlatmany alarys. Diýmek, maddanyň ereýjiligi EKH üsti bilen şu formula boýunça kesgitläp bolýar:

$$[K_m A_n] = {}^{m+n}\sqrt{\frac{\text{EKH}}{m^n \cdot n^m}}.$$

Iki sany ionlara dissosirleýän duzlar üçin:

$$[KA] = \sqrt{\text{EKH}}.$$

Mysal üçin, kümüşň hloridiniň AgCl ereýjiligi tapmaly bolsun. $\text{EKH}_{\text{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10}$. Onda:

$$E_{\text{AgCl}} = {}^{1+1}\sqrt{\frac{\text{EKH}}{1^1 \cdot 1^1}} = {}^2\sqrt{\frac{10^{-10}}{1 \cdot 1}} = \sqrt{10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L},$$

ýa-da g/l görnüşde:

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}} &= 1,78 \cdot 10^{-5} \cdot M_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-5} \cdot (108 + 35,5) = \\ &= 1,56 \cdot 10^{-5} \cdot 143,5 = 2,24 \cdot 10^{-7} = 0,00224 \text{ g/L}. \end{aligned}$$

Diýmek, 1 L erginde bary-ýogy 0,00224 g AgCl bolup bilýär. Şeýle hem EKH üsti bilen haýsy maddanyň oň ýa-da soň çökýändigini, çökdürüp boljakdygyny ýa-da bolmajakdygyny tejribe geçirmän, hasaplamak arkaly bilip bolýar.

Ereýjiligi pes bolan ähli maddalaryň EKH bahalary ýörite himiki maglumat kitapçalarynda getirilýär. Olardan käbirleriniň 25 °C-da suwdaky EKH bahalary aşakdaky tablisada berildi:

Birleşme	Ereýjiligiň köpeltmek hasyly (EKH)	Birleşme	Ereýjiligiň köpeltmek hasyly (EKH)
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$4,80 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$5,30 \cdot 10^{-13}$	CaF ₂	$4,00 \cdot 10^{-11}$
AgI	$8,30 \cdot 10^{-17}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,00 \cdot 10^{-29}$
AgCN	$1,40 \cdot 10^{-16}$	CaSO ₄	$9,10 \cdot 10^{-6}$
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	CuS	$6,30 \cdot 10^{-36}$
BaCO ₃	$5,10 \cdot 10^{-9}$	Mg(OH) ₂	$6,00 \cdot 10^{-12}$
BaSO ₄	$1,10 \cdot 10^{-10}$	PbS	$2,50 \cdot 10^{-27}$

Ereýjiligiň köpeltmek hasyly maddanyň ereýjiligini häsiýetlendirýär: EKH näçe uly boldugyça ereýjilik ýokary bolýar. Meselem, ýokardaky tablisadaky getirilen maglumatlara laýyklykda, AgCl–AgBr–AgI hatarynda 25 °C-da ereýjilik peselýär.

Kümüşüň hloridiniň AgCl doýgun ergininde, 25 °C temperaturada bir wagtda $\sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$ Ag⁺ we Cl⁻ ionlary, AgI ergininde bolsa, Ag⁺ we I⁻ ionlarynyň konsentrasiýasy bolsa, bary-ýogy $\sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 0,911 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$ bolýar.

Ereýjiligiň köpeltmek hasyly düşünjesinden çökündileriň döremeginiň we eremeginiň şertleri gelip çykýar. $[K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \text{EKH}$ bolanda, sistema deňagramlylykda saklanýar. Eger-de $[K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n > \text{EKH}$ ýa-da $[K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n < \text{EKH}$ bolsa, onda sistema deňagramlylygyň täze ýagdaýyna ymtylýar: birinji ýagdaýda çökündiniň emele gelmegine ýa-da ikinji ýagdaýda onuň eremegine getirýär. Başgaça aýdylanda, eremesi kyn elektrolit onuň ergindäki ionlarynyň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasyly EKH bahasyndan uly bolanda, meselem, kümüşüň hloridiniň AgCl mysalynda, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] > \text{EKH}$ bolanda, çökündi çökýär. Muny düzüminde Ag⁺ ýa-da Cl⁻ ionlary bolan elektroliti artykmaç goşup, gazanyp bolýar. Şeýle usul maddalary has doly çökdürmek üçin ulanylýar.

Çökündiniň ergindäki ionlarynyň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasyly EKH bahasyndan kiçi bolanda, ýagny biziň mysalymyzda, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \ll \text{EKH}$ bolanda, onuň eremegi bolup geçýär. Muňa çökündiniň ergine goýberýän ionlarynyň birini haýsy hem bolsa, başga bir birleşme bilen baglanyşdyryp, ýetirip bolýar.

Şeýlelikde, ereýjiligi pes bolan duzuň ereýän hem-de erände bar bolan ionlary berýän madda goşulsa, onda ol başky maddanyň ereýjiligini peselder. Bu hadysa ýene-de kümşüň hloridiniň mysalynda seredeliň. Meselem:

$$EKH_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,56 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L.}$$

bu ýerde

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

Kümşüň hloridiniň AgCl ereýjiligi 100 g suwda $E_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ g}$.

Eger-de kümşüň hloridiniň 1 L erginine oňat ereýän, ionlara doly dissosirlenýän $AgNO_3$ ($M=170$) duzy goşulsa, onda Ag^+ ionlarynyň konsentrasiýasy aşakdaky ýaly ulalýar:

$$[Ag^+] = \frac{1}{170} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3,$$

onda ereýjiligiň köpeltmek hasylyny aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$EKH_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 5,9 \cdot 10^{-3} \cdot [Cl^-],$$

bu ýerden,

$$[Cl^-] = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{5,9 \cdot 10^{-3}} = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ kmol/m}^3.$$

AgCl-niň $AgNO_3$ -üň ergininde ereýjiligi 100 g suwda

$$E = \frac{[Cl^-] \cdot M_{Cl}}{10} = \frac{2,6 \cdot 10^{-8} \cdot 35,45}{10} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ g.}$$

Bu ululyk kümşüň hloridiniň arassa suwda ereýjiliginden 1000 esse kiçidigini görkezýär.

Ereýjiligi pes bolan duzlaryň ereýjiligi, diňe erginde birmeňzeş ionlaryň artykmaç saklanmagyna däl-de, eýsem, «üýtgeşik» ionlaryň saklanmagyna hem baglydyr. Meselem, 1 kmol/m^3 KNO_3 goşulanda, $PbSO_4$ -üň gurşun sulfatynyň ereýjiligi 14 esse, 1 kmol/m^3 $Al(NO_3)_3$ goşulanda ~ 77 esse artýar. Bu hadysanyň sebäbi, özüniň zarýady bolan «üýtgeşik» ionlar öňki ionlar bilen özaratäsirleşip, ereýjiligi pes bolan maddalaryň ereýjiligini artdyrýar. Bu hadysa *duz effekti* diýilýär. Ergine «üýtgeşik» ionlar goşulanda, $[K^{n+}]$ we $[A^{m-}]$ konsentrasiýalar ulalyp, \bar{K}^{n+} we \bar{A}^{m-} bahalary alarlar. Onda ereýjiligiň köpeltmek hasyly üçin aňlatmamyz çylşyrymlaşar.

$$EKH = \{f \cdot [\bar{K}^{n+}]\}^m \cdot \{f \cdot [\bar{A}^{m-}]\}^n = f^{m+n} \cdot [K^{n+}] \cdot [A^{m-}],$$

bu ýerde f – ionlaryň işjeňliginiň (aktiwliginiň) koeffisiýentidir. Ony tapmak üçin aşakdaky deňlemeden peýdalansa bolar:

$$\lg f = -0,509 \cdot m \cdot n \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot (M_1 \cdot z_1^2 + M_2 \cdot z_2^2 + \dots + M_p \cdot z_p^2)}.$$

Belläp geçişimiz ýaly, ereýjiligiň köpeltmek hasylyny bilmeklik himiki reaksiýalarda çökündileriň emele gelmegi ýa-da eremegi bilen baglanyşykly meseleleri çözmäge mümkinçilik berýär, bu bolsa, aýratyn hem analitiki himiýa üçin örän wajypdyr. Ýöne, ergindäki başga ionlaryň konsentrasiýasynyň uly bolmadyk ýagdaýynda, *işjeňlilik koeffisiýentini hasaba almazdan hasaplanan ereýjiligiň köpeltmek hasyly, diňe ereýjiligi pes bolan elektrolitler üçin hemişelik ululykdyr*, bu bolsa işjeňlilik koeffisiýentleriniň diňe örän gowşadylan erginlerde bire golaý bolýandyklary bilen düşündirilýär. Oňat ereýän elektrolitler üçin ionlaryň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasyly doýgun erginde başga maddalaryň gatnaşmagynda güýçli üýtgemegi mümkin. Bu ýagdaý ionlaryň işjeňlilik koeffisiýentleriniň üýtgemeginde bolup geçýär. Şonuň üçin hem, işjeňlilik koeffisiýentleri hasaba almazdan, ereýjiligiň köpeltmek hasyly boýunça geçirilen hasaplamalar şeýle ýagdaýlarda nädogry netijelere getirýär. İşjeňligiň koeffisiýentini ulanmak bilen erginde saklanýan «üýtgeşik» ionlary hasaba alyp, ereýjilige degişli bolan meseleleri çözmek bolýar.

§ 7.13. Duzlaryň gidrolizi

Himiýanyň iň köp duş gelýän düşünjeleriniň biri-de gidrolizdir^{*}. Adatça, elementleriň okislenme derejesi (ýagdaýy) üýtgemezden, gidroliz bolup geçýär. Umumy ýagdaýda *gidroliz* diýlip, suw bilen degişli birleşmäniň arasyndaky çalyşma dargaýyş reaksiýasyna düşünilýär. Gidroliz *solwoliziň* – eredilen maddanyň we erdijiniň çalyşma dargaýsynyň hususy ýagdaýy bolup durýar.

Belläp geçişimiz ýaly, suw gowşak elektrolitdir. Arassa suwda wodorod H^+ hem-de gidroksid OH^- ionlarynyň sany deň bolýar, ýagny $pH=7$. Eger-de suwda haýsydyr bir duz eredilse, onda suwuň dissosiasiasynyň deňagramlylygy H^+ we OH^- ionlaryň konsentrasiýalarynyň üýtgemeginiň hasabyna bozulýar. Diýmek, pH -yň bahasy üýtgär, ýagny natriniň karbonatynyň ergininde reaksiýanyň sredasy aşgar ($pH>7$, misiň (II) hloridiniň ergininde bolsa ($pH<7$), turşy bolar. Bularyň şeýledigini indikatorlaryň kömegi bilen kesgitlep bolar. Wodorod H^+ hem-de gidroksid OH^- ionlarynyň konsentrasiýasynyň üýtgemegi, olaryň gowşak elektrolitlerde baglanyşmagynyň hasabyna bolýar.

Şeýlelikde, gidroliz diýmek, käbir maddalaryň (esasan hem, duzlaryň) suw bilen özaratäsirleşmegi netijesinde, erginde turşy ýa-da aşgar häsiýetiniň ýüze çykmagydyr, ýagny madda suw tarapyndan dargadylýar.

Duzlaryň ionlarynyň suwuň molekullary bilen orun çalyşma reaksiýalarynyň netijesinde gowşak elektrolitleriň alynmagyna *duzlaryň gidrolizi* diýilýär. Ionlaryň

^{*} *gidroliz* sözi «suw bilen dargatmak» diýmegi aňladýar.

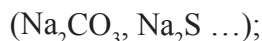
suwuň molekulasy bilen özaratäsirleşme prosesi bolan gidratlaşmakdan tapawutlylykda, gidroliz suwuň molekulasyň bozulmagy bilen bolup geçýär.

Gidroliziň mehanizmi birleşmeleriň dürli görnüşleri üçin örän tapawutlydyr. Meselem, erginde ionlara dargaýan birleşmeleriň gidrolizine ionlaryň olaryň gidrat gabyjagy bilen polýarizasiýalaýyn özaratäsirleşmegiň netijesi hökmünde seretmek bolýar. Gidrat gabyjagynyň molekulalarynyň dargamagynyň häsiýeti we derejesi kationlaryň we anionlaryň tebigatyna baglydyr: ionlaryň polýarlaşdyryjy täsiri näçe güýçli boldugyça, gidroliz şonça köp derejede geçýär. Gidroliz netijesinde erginde suwuň eredilen duza täsiri astynda goşmaça H^+ we OH^- ionlary peýda bolýarlar, çünki suwuň täsiri netijesinde başlangyç maddadan bir gowşak dissosiasiyalaşýan we ýene-de bir güýçli dissosiasiyalaşýan kislota ýa-da esas emele gelýär. Şonuň üçin hem, gidroliz duzlaryň tebigatyna baglylykda, olaryň diňe 3 görnüşi üçin mahsusdyr:

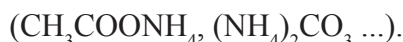
1) gowşak esas bilen we güýçli kislotadan emele gelen duzlar



2) gowşak kislotadan we güýçli esasdan emele gelen duzlar



3) gowşak esas bilen gowşak kislotadan alnan duzlar



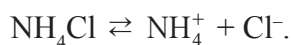
Güýçli esasdan we güýçli kislotadan alnan duzlar, meselem, $NaCl$, KNO_3 , $BaCl_2$, Na_2SO_4 ýaly birleşmeler gidrolizleşmeýärler. Bu duzlaryň ergininde reaksiýanyň sredasy neýtraldyr ($pH=7$). Şeýle ýagdaýlarda neýtrallaşma reaksiýasy



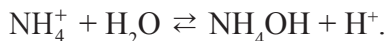
prosesse syrykdyrylýar, tersine, geçýän reaksiýa – suwuň molekulasyň ionlara dissosiasiyasy bolsa, juda ujypsyz pes derejede geçýär.

Geliň, gidrolizleşýän duzlaryň hersine aýratynlykda seredip geçeliň.

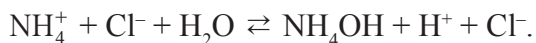
1. Gowşak esas bilen güýçli kislotadan alnan duzlaryň gidrolizi. Ammoniy hloriginiň NH_4Cl gidrolizine seredip geçeliň: (NH_4OH^- gowşak esas, HCl^- güýçli kislota). Bu duzuň dissosiasiyasynyň deňlemesini ýazalyň:



Položitel zarýadlanan ammoniy ionlary suwdan diňe otrisatel zarýadlanan gidroksid ionlaryny almaga ukyply bolýar. Bu ýagdaýda NH_4^+ -ionlar suwuň molekulasyndan OH^- -iony alyp, gowşak elektroliti – ammoniy gidroksidini NH_4OH emele getirýär. Cl^- -ionlar bolsa, wodorod H^+ ionlary bilen gowşak elektroliti emele getirmeyär, sebäbi, HCl güýçli elektrolitdir. Diýmek, gowşak esasyň kationlary gidrolizi geçirýär:

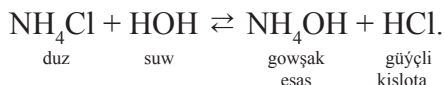


Bu deňleme duzlaryň gidroliziniň gysgaldylan ion formasydyr. Ol şu ýagdaýda reaksiýanyň gowşak esasyň kationy bilen suwuň molekulasyň arasynda özaratäsirleşmegi netijesinde geçýändigini görkezýär. Reaksiýanyň gysgaldylan ion görnüşinden doly ion görnüşine geçeliň.



Görşümüz ýaly, erginde artykmaç H^+ ionlar peýda bolýarlar we ergin turşulyk häsiýetine eýe bolýar: $\text{pH} < 7$. Suwuň ionlarynyň köpeltmek hasyly ($[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$) hemişelik ululykdygy sebäpli, wodorod H^+ ionlarynyň toplanmagy gidroksid OH^- ionlarynyň konsentrasiýasynyň azalmagyna getirýär.

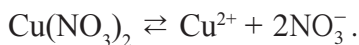
Reaksiýanyň molekulýar deňlemesi aşakdaky görnüşde bolar, ýagny NH_4Cl duzynyň gidrolizi şeýle halda bolup geçýär:



Şeýlelikde, gowşak esas bilen güýçli kislotaдан emele gelen duzlaryň erginleriniň turşy reaksiýasy bolýar.

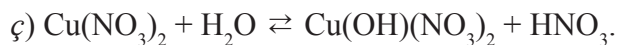
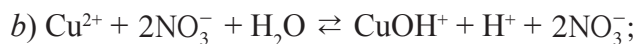
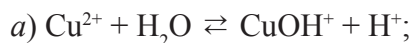
Duzlaryň gidrolizine seredilende olaryň gysgaldylan ion (a), doly ion (b) we molekulýar (ç) deňlemelerini şeýle tertipde ýazmaklyk kabul edildi.

Eger-de duz köp esasly gowşak esas bilen güýçli kislotaдан alnan bolsa, onda gidroliz basgançakly geçýär. Meselem, misiň nitratynyň gidrolizine seredeliň ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ – gowşak esas, HNO_3 – güýçli kislota). Bu duzuň dissosiasiýasynyň deňlemesini ýazalyň:

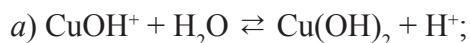


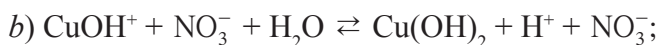
Cu^{2+} -ionlar suwuň molekulasyndan gidroksid OH^- -ionlaryny alyp, gowşak elektroliti CuOH^+ emele getirýär. NO_3^- -ionlar bolsa, wodorod H^+ ionlary bilen gowşak elektroliti emele getirmeýär, ýagny gowşak esasyň kationlary gidrolizi geçirýär:

Birinji basgançakda:



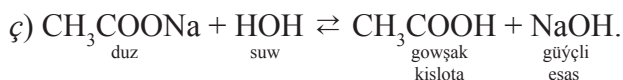
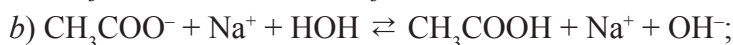
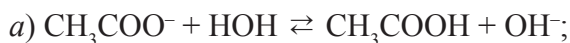
Ikinji basgançakda:





Duzlaryň şular ýaly gidroliziniň derejesi birinji basgançagynda uludyr. Erginde wodorod ionlary köpeliýär, ýagny $\text{pH} < 7$. Deňlemelerden görnüşi ýaly, gidroliz öwrülişikli prosesdir. Sebäbi reaksiýanyň soňuna çenli gitmegine emele gelen kislotanyň ýa-da neýtrallaşmak reaksiýasy päsgel berýär.

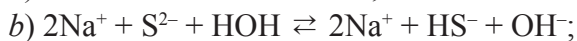
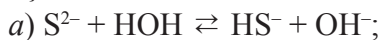
2. Gowşak kislotadan we güýçli esasan emele gelen duzuň gidrolizi. Mysal hökmünde natriniň asetatyny – gowşak kislotanyň we güýçli esasyň emele getiren duzyny alalyň: bu duzuň gidroliziniň deňlemesi aşakdaky görnüşde bolýar:



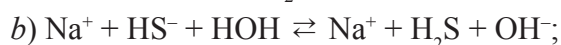
Emele gelýän položitel zarýadlanan natriniň ionlary suwuň molekulasynda diňe otrisatel zarýadlanan gidroksid ionlaryny alyp biler. Ýöne, bu ýagdaýda gowşak elektrolit emele gelmeýär. Sebäbi NaOH güýçli elektrolitdir. Otrisatel zarýadlanan asetat CH_3COO^- -ionlar bolsa, suwdan položitel zarýadlanan wodorod ionlaryny H^+ alyp bilýärler. Görşümüz ýaly, erginde goşmaça OH^- ionlar peýda bolýarlar we erginiň aşgar reaksiýasy bolýar: $\text{pH} > 7$.

Eger-de duz güýçli esas bilen köp esasly gowşak kislotadan alnan bolsa, onda gidroliz basgançakly geçýär. Mysal üçin, natriý sulfidiniň gidrolizi (NaOH – güýçli esasan we H_2S – iki esasly gowşak kislotadan emele gelýär) iki basgançaklydyr:

I basgançak:

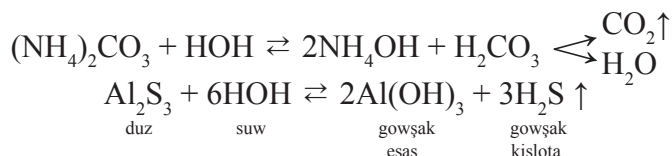


II basgançak:



Adatça, bolşy ýaly, gidroliziň birinji basgançagyndaky derejesi ýokarydyr. Şeýlelikde, belläp geçişimiz ýaly, güýçli esaslar bilen gowşak kislotalaryň duzlarynyň gidrolizi erginde gidroksid OH^- -ionlarynyň köpelmegine getirýär. Netijede, reaksiýanyň sredasy aşgar bolýar ($\text{pH} > 7$).

3. Gowşak esasdan we gowşak kislotadan alnan duzlaryň gidrolizi. Bu ýagdaýda suw bilen gowşak esasyň kationy we gowşak kislotanyň aniony özaratä-sirleşýärler. Meselem:

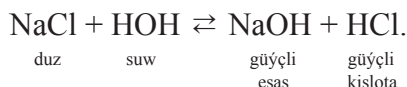


Bu ýagdaýda gidroliz netijesinde gowşak kislota we gowşak esas emele gel-ýär. Iki sany gowşak elektrolitlerden emele gelen duzlaryň gidroliziniň reaksiýasy, köplenç, ahyryna çenli geçýär (çökündi ýa-da gaz bölünip çykyar). Diýmek, proses öwrülišiksizdir.

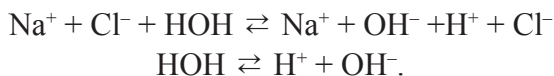
Gowşak esaslardan we gowşak kislotalardan emele gelen duzlaryň reaksiýasynyň sredasyny, gidroliziň netijesinde alnan esasyň hem-de kislotanyň elektrolitiki dissosiasiasynyň konstantalaryny deňeşdirip kesgitlemek bolar. Şolaryň haýsýsy beýlekisinden güýçlüräk dissosiasiya geçýän bolsa, şoňa görä-de, erginiň sredasy çalarak turşy ýa-da çalarak aşgar bolýar.

Biziň birinji mysalymyzda $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-5}$. Diýmek, OH^- -ionlarynyň konsentrasiýasy H^+ -ionlarynyň konsentrasiýasyndan ulurak ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} > K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$), şoňa görä-de, duzuň gidroliziniň netijesinde erginde sreda çalaja (gowşak) aşgar bolýar: ($\text{pH} > 7$).

Belläp geçişimiz ýaly, eger-de duz güýçli kislotadan we güýçli esasdan emele gelen bolsa (NaCl , KNO_3), onda olar gidrolize sezewar bolmaýarlar. Meselem, nahar duzuny NaCl alyp göreliň.



Ion (doly we gysga) görnüşde:



Diýmek, erginde $\text{H}^+ + \text{OH}^-$ ionlarynyň sany deň we erginiň sredasy üýtgemän galýar ($\text{pH} = 7$).

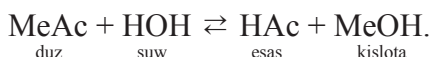
Görşümüz ýaly, seredilip geçilen ýagdaýlarda ergindäki duzuň mukdarynyň hemmesi däl-de, onuň bellibir bölegi gidrolize sezewar bolýar. Başgaça aýdylanda, erginde duz bilen ony emele getirýän kislotanyň hem-de esasyň arasynda deňagramlylyk aralaşýar. Duzlaryň deň derejede gidrolizleşmeýändikleri sebäpli, gidrolizi mukdar taýdan häsiýetlendirmek üçin *gidroliziň derejesi* ($\alpha_{\text{gidr.}}$) diýilýän

aňlatma ulanylýar. Ol duzuň gidrolizleşen böleginiň ($c_{\text{gidr.}}$) onuň umumy konsentrasiasyna c_{umumy} bolan gatnaşygyny, ýagny maddanyň gidrolize sezewar bolan paýyny aňladýar:

$$\alpha_{\text{gidr.}} = \frac{c_{\text{gidr.}}}{c_{\text{umumy}}}.$$

Gidroliziň derejesi emele gelen deňagramlylygyň konstantasyna, şeýle hem temperatura we duzuň konsentrasiasyna bagly bolýar.

Gidroliz öwrülişikli hadysa bolandygy üçin, onuň hemişeligini hasaplamak mümkin. Şonuň üçin gidrolizi umumy görnüşde ýazalyň:



Bu deňagramlylyga aşakdaky konstanta jogap berýär:

$$K = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{MeOH}]}{[\text{MeAc}] \cdot [\text{HOH}]}.$$

Gowşadylan erginlerde suwuň konsentrasiasy iş ýüzünde hemişelik ululyk bolýar. Şonuň üçin $K \cdot [\text{HOH}] = K_{\text{gidr.}}$ belgiläp, alarys:

$$K_{\text{gidr.}} = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{MeOH}]}{[\text{MeAc}]}.$$

$K_{\text{gidr.}}$ ululyga *duzuň gidroliziniň konstantasy* diýilýär. Onuň bahasy berlen duzuň gidrolize sezewar bolup bilijilik ukybyny häsiýetlendirýär: $K_{\text{gidr.}}$ näçe uly bolsa, şonça-da gidroliz (birmeňzeş temperaturada we duzuň konsentrasiasynda) gowy geçýär.

Gowşak kislota bilen güýçli esasan emele gelen duzuň gidrolizinde onuň $K_{\text{gidr.}}$ hemişeliginiň kislota bilen dissosiasiya konstantasy bilen aşakdaky ýaly baglanyşygy bar:

$$K_{\text{gidr.}} = \frac{K_{\text{HOH}}}{K_{\text{kisl.}}}$$

Bu deňleme $K_{\text{gidr.}}$ uly boldugyça, $K_{\text{kisl.}}$ kiçi bolýandygyny görkezýär. Başgaça aýdylanda, *kislota näçe gowşak bolsa, onuň duzy şonça köp derejede gidrolize sezewar bolýar.*

Gowşak esasan we güýçli kislota emele gelen duz üçin, gidroliziň konstantasy esasyň dissosiasiya hemişeligi bilen ýokardaky gatnaşyga analogiki meňzeş gatnaşyk bilen baglanyşyklydyr:

$$K_{\text{gidr.}} = \frac{K_{\text{HOH}}}{K_{\text{esas}}}$$

Şonuň üçin hem, *esas näçe gowşak bolsa, onuň emele getiren duzy, şonça köp derejede gidrolize sezewar bolýar.*

Gowşak kislota bilen gowşak esasyň täsirleşmeginde emele gelen duzlar üçin bolsa, $K_{\text{gidr.}}$ kislotaňyň hem-de esasyň dissosiasiýa konstantasy bilen aşakdaky gatnaşykda bolýar:

$$K_{\text{gidr.}} = \frac{K_{\text{HOH}}}{K_{\text{kisl.}} \cdot K_{\text{esas}}}.$$

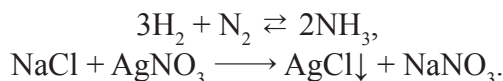
Öňden belläp geçişimiz ýaly, köp basgançakly gidroliz üçin birinji basgança-gyň $K_{\text{gidr.}}$ *ululygy hemişe ikinji basgançagyňkydan uludyr:* $K_{\text{gidr.1}} > K_{\text{gidr.2}}$. *Gidrolizi güýçlendirmek üçin erginiň konsentrasiýasyny gowşatmak, temperaturany üýtgetmek, emele gelýän H^+ ýa-da OH^- ionlaryny esaslar we kislotalar goşmak arkaly neýtrallaşdyrmak (bitaraplaşdyrmak) usullary ulanylýar. Kä halatlarda, tersine, gidrolizi haýallatmak ýa-da düýbünden togtatmak gerek bolýar. Bu ýagdaýda ergine goşmaça elektrolitler, kislotalar ýa-da aşgarlar goşulýar we deňagramlylygy yzyna süýşürýärler. Bu usullar, esasan, Le Şateliýeniň düzgünine laýyklykda amala aşyrylýar.*



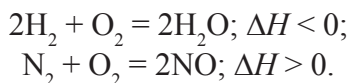
VIII bap. OKISLENME-GAÝTARYLMA REAKSIÝALARY

§ 8.1. Himiki reaksiýalaryň esasy nusgawy görnüşleri

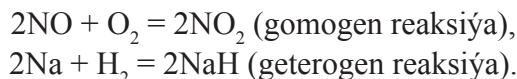
Himiki reaksiýalary, esasan, dürli görnüşleri boýunça klaslara bölünýärler. Reaksiýalar *geçişleri boýunça ikä bölünýärler*: *gaýdymly* (yzyna gaýdýan) we *gaýdymсыz* (yzyna gaýtmaýan) reaksiýalar:



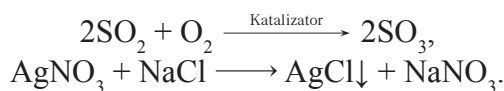
Termohimiki görkezijiligine görä, *ekzotermiki* we *endotermiki* reaksiýalar bolýar:



Himiki reaksiýa girýän maddalaryň agregat ýagdaýyna baglylykda *gomogen* we *geterogen* reaksiýalar bolýar:

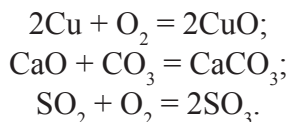


Katalizatorlaryň täsiri bilen geçýän reaksiýalary göz önüne tutulanda, *katalitiki* we *katalitiki däl* reaksiýalar bolýar:

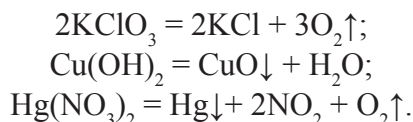


Himiki reaksiýalaryň klaslara bölünişi. Reaksiýalar iň ýönekeý görnüşde reaksiýa girýän we reaksiýanyň netijesinde emele gelýän maddalaryň sanlary boýunça: birleşme, dargama, orun tutma we orun çalyşma reaksiýalara bölünýärler.

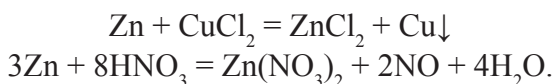
Birleşme reaksiýalary. Bir ýa-da birnäçe sada ýa-da çylşyrymly maddalaryň täsirleşmegi netijesinde, onda-da çylşyrymly maddalary emele gelmegi bilen geçýän reaksiýa *birleşme reaksiýasy* diýilýär. Meselem:



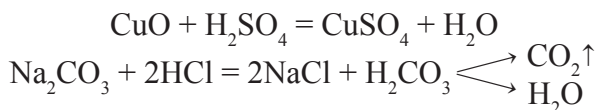
Dargama reaksiýalary. *Dargama reaksiýasy* diýlip, reaksiýanyň netijesinde bir çylşyrymly maddadan, iki ýa-da birnäçe sada we çylşyrymly maddalaryň emele gelmegine aýdylýar:



Orun tutma reaksiýalary. Sada we çylşyrymly maddalaryň arasynda, sada maddalaryň atomlarynyň, çylşyrymly maddalaryň bir atomynyň ornuny tutmagy bilen amala aşýan reaksiýa *orun tutma reaksiýasy* diýilýär:



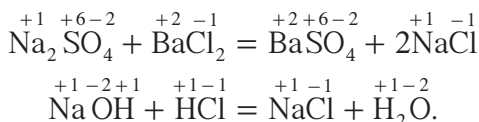
Orun çalyşma reaksiýalary. *Orun çalyşma* reaksiýasy diýlip, iki maddanyň arasyndaky, düzüm bölejikleriniň orunlarynyň çalşyrylmagy bilen geçýän reaksiýalara aýdylýar:



§ 8.2. Elementleriň okislenme derejeleriniň üýtgemegi bilen geçýän reaksiýalar

Himiki reaksiýalarynyň esasy nusgawy görnüşlerini gözden geçirmek bilen, olaryň birnäçesinde (meselem, orun çalyşma reaksiýalarynda) reaksiýa gatnaşýan maddalaryň okisleniş derejeleriniň üýtgemeyändigini görýäris.

Adaty täsirleşmelerde elementleriň okislenme derejesi (zarýady) üýtgemän galýar: Meselem:

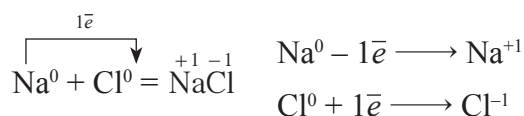


Okislenme-gaýtarylma reaksiýalary. Ýöne, himiýada köp halatlarda, birleşme, dargama we orun tutma reaksiýalarynda, täsirleşme netijesinde reaksiýa girýän maddalaryň elementleriniň okislenme derejeleriniň üýtgemegi bilen geçýärler. Olara *okislenme-gaýtarylma reaksiýalary* diýilýär.

Okislenme-gaýtarylma reaksiýalar görnüşleri boýunça köpsanly bolup, tebigatda ýanmak, çüýremek, poslamak ýaly görnüşlerde hemişe geçip durýarlar. Olaryň janly organizmlerde we beýleki biologiki sistemalarda ägirt uly ähmiýeti bardyr. Fotosintez, dem alyş, iýmit siňdirmе – bularyň ählisi okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň hatarydyr. Bu reaksiýalar tehnikada, magdanlardan metallary almakda, energiýa öndürmekde, dermanlaryň önümçiliginde hem wajyp orny eýeleýär. Meselem, metallurgiýa senagaty tutuşlygyna metallaryň tebigy birleş-

melerden bölünilip alynmagy bilen bilelikde geçýän okislenme-gaýtarylma proseslerine esaslanýar.

Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynda täsirleşmä gatnaşýan maddalaryň düzümindäki bir ýa-da birnäçe elementleriň okislenme derejesi üýtgeýär. Elementleriň okislenme derejeleriniň üýtgemegi elektronlaryň ýa-da atomlaryň bir bölejikden beýleki bölejige geçmeginiň hasabyna bolup geçýär, ýagny bir elementiň atomyndan beýleki elementiň atomyňa elektronlaryň berilmegi netijesinde emele gelýär, çünki erkin halda atom hemişe elektroneýtral (elektrobitarap) bolýar. Ýadronyň položitel zarýadlanan protonlarynyň mukdary bilen ýadronyň daşyndaky otrisatel zarýadlanan elektronlaryň umumy sany özara deňdirler we zarýadlarynyň alamatlary boýunça gapma-garşydyrlar. Şoňa görä-de, atomyň tutuşlygyna zarýady nola deňdir. Ýöne, atom elektrony başga atoma berse, ondaky protonlaryň sany elektronlaryň sanyndan artykmaç gelýär we atom položitel zarýadlanýar. Elektronlary kabul edýän atomda bolsa, elektronlaryň sany protonlaryň sanyndan artyk gelýär we atom otrisatel zarýadlanýar. Diýmek, berlen hem-de kabul edilen elektronlaryň sanlary özara deňdirler we olar emele gelen zarýadlaryň ululygyny kesgitleýär. Meselem, NaCl emele gelende, ol şeýle bolup geçýär.



ýa-da protonlaryň we elektronlaryň balansy boýunça:

$$^{11}\text{Na}: (+11 - 11) - (-1) = 0 + 1 = +1;$$

$$^{17}\text{Cl}: (+17 - 17) + (-1) = 0 - 1 = -1.$$

Diýmek, Na – položitel (plýus) +1, Cl bolsa, otrisatel (minus) – 1 zarýadlanýar. Şular ýaly elektronlaryň berilmegi we netijede atomyň zarýadynyň üýtgemegi diňe bir erkin atomlar arasynda däl-de, eýsem, dürli zarýadly atomlaryň arasynda hem bolup bilýär. Netijede, ol atomlar başga bahaly okislenme derejesine eýe bolýarlar. Meselem, Mn^{+7} görnüşden, elektronlary kabul etmegi netijesinde, Mn^{+6} , Mn^{+4} , Mn^{+2} görnüşlerine geçip bilýär. Şeýle hem, S^{-2} elektronlary bermegi netijesinde S^0 ; S^{+4} ; S^{+6} görnüşlere öwrülip bilýär. Şunlukda, atomlarda döreýän zarýadlaryň täze bahasyny aşakdaky ýaly tapmak bolýar. Meselem, ýokardaky Mn^{+7} we S^{-2} mysalynda ol şeýledir:



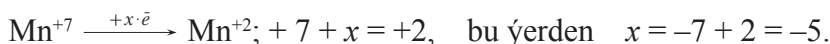


Onda umumy halda, maddanyň soňky (ahyrky) okislenme derejesi (zarýady) şu deňlemeler boýunça hasaplanyp bilner:

$$z = z_{\text{baş}} - (n \cdot \bar{e}),$$

$$z = z_{\text{baş}} + (n \cdot \bar{e}).$$

Şeýle usul bilen atomyň başlangyç we ahyrky zarýadlary belli bolsa, onda näçe elektronyň berlendigini ýa-da kabul edilendigini tapmak bolýar. Meselem, ýokardaky mysallardan Mn^{+6} -dan Mn^{+2} emele gelende, şeýle hem S^{-2} -den S^{+6} emele gelende, şol bahalary x arkaly aňladyp tapalyň:

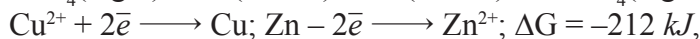
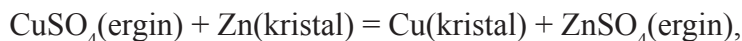


Diýmek, 5 elektron kabul edilip alnypdyr.

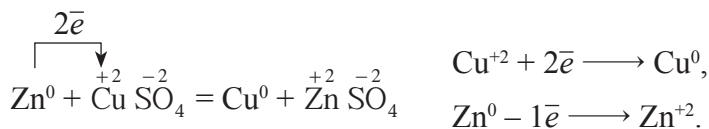
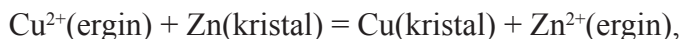


Diýmek, 8 elektron berlipdir.

Şu mysallarda x bahalaryň minus alamaty elektronlaryň kabul edilip alnandygyny, plýus alamaty bolsa, elektronlaryň berlendigini, sifrleriň özlери bolsa, şol elektronlaryň san taýdaky mukdaryny görkezýär. Şular ýaly elektronlaryň berilmegi we kabul edilmegi netijesinde täsirleşmä gatnaşýan maddalaryň atomlarynyň okislenme derejeleriniň üýtgemegi bilen bolup geçýän täsirleşmelere *okislenme-gaýtarylma reaksiýalary* diýilýär. Bu reaksiýalarda reaksiýa gatnaşýan maddalaryň düzümindäki bir ýa-da birnäçe elementleriň okislenme derejesi üýtgeýär. Elementleriň okislenme derejeleriniň üýtgemegi elektronlaryň ýa-da atomlaryň bir bölejikden beýleki bölejige geçmeginiň hasabyna bolup geçýär. Meselem, misi onuň duzynyň ergininden sink tarapyndan gysylp çykarylanda

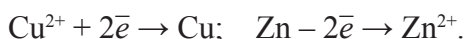


elektronlar sink atomyndan misiň ionlaryna geçýär:

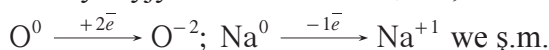
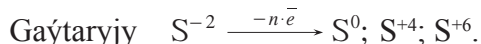
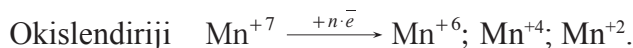


Bölejik tarapyndan elektronyň ýitirilme prosesine, ýagny atomlar tarapyndan elektronlaryň berilmegi bilen olaryň okislenme derejeleriniň ýokarlanmagyna,

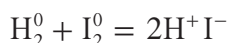
okislenme, elektronlaryň atomlara birikme prosesine, bölejikleriň elektronlary kabul edip almak prosesinde olaryň okislenme derejeleriniň aşaklanmagyna – *gaýtarylma* diýilýär. Reaksiýalarda bu iki proses bir wagtda bolup geçýär, bir bölejikler okislenýärler, beýlekileri gaýtarylýarlar. Diýmek, okislenme-gaýtarylma reaksiýalary iki sany gapma-garşy prosesleriň bitewiliginden ybarat bolup durýarlar. Düzüminde gaýtarylýan elementleri saklaýan, ýagny elektronlary özlerine birikdirýän maddalara *okislendirijiler*, elektronlaryny ýitirýän, ýagny düzüminde okislenýän elementleri saklaýan maddalara bolsa, *gaýtaryjylar* diýilýär. Diýmek, getirilen mysalda misiň iony Cu^{2+} okislendiriji, sink Zn gaýtaryjy:



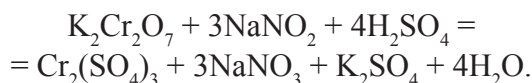
Görşümüz ýaly, berlen elektronlaryň sany bilen kabul edilen elektronlaryň sany özara deňdir. Netijede, okislendiriji gaýtarylýar, gaýtaryjy bolsa okislenýär. Gaýtaryjynyň zarýady barha ulalýar, okislendirijiniň zarýady gitdigiçe kiçelýär. Meselem:



Aşakdaky reaksiýada:



sada madda – ýod, elektronlary birleşdirýän ýod atomlaryndan durýar we okislendiriji bolup, wodorod bolsa, elektronlary berýän wodorod ionlaryndan ybarat we gaýtaryjy bolup hyzmat edýär.



Ýokarda getirilen reaksiýada okislendiriji bolup düzüminde elektron özüne birleşdirýän hrom atomlaryny saklaýan kaliý dihromaty, gaýtaryjy hökmünde bolsa, düzüminden elektronlary berýän azot saklaýan natriý nitriti hyzmat edýär.

Şeýlelikde, okislendirijiniň we gaýtaryjynyň aşakdaky umumylaşdyrylan kesgitlemelerini berse bolýar: düzümine okislenme derejesini ýokarlandyryýan element girýän madda *gaýtaryjy*, düzüminde okislenme derejesini peseldýän element bar bolan madda bolsa, *okislendiriji* diýilýär. Elementleriň okislenme derejeleriniň ýokarlanmagy we peselmegi bir wagtda geçýär we biri-birlerini şertlendirýärler.

Birleşmelerde atomlaryň okislenme derejelerini kesgitlemek üçin aşakdaky düzgünlerden peýdalanmak bolar:

1) wodorod özüniň ähli birleşmelerinde diýen ýaly (metallaryň gidridlerinden NaH, KH, CaH₂, NaBH₄ we ş.m. başgasy) +1 (plýus bir) okislenme derejesini ýüze çykarýar;

2) kislorodyň okislenme derejesi peroksidlerden we floridlerden başga onuň ähli birleşmelerinde –2-ä (minus ikä) deňdir;

3) molekulalary düzýän atomlaryň zarýadlarynyň algebraik jemi nola deňdir. Eger-de haýsy-da bolsa bir atomyň okislenme derejesi näbelli bolsa, onda ony ýokarda getirilen düzgünleriň esasynda kesgitlemek bolýar. Meselem: goý, kükürt kislotasynyň H₂SO₄ molekulasynda, kükürdiň okislenme derejesi näbelli bolsun. Onda: ýokardaky düzgünlerden ugur alyp,

$$\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{x-2}{\text{S}}\text{O}_4 \quad \text{ýa-da} \quad (+1) \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 = 0,$$

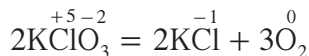
bu ýerden $x = +6$ bolýandygyny taparys.

Bu usuldan iş ýüzünde giňden peýdalanylýar.

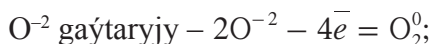
4) ýönekeý (gaty, amorf we kristal strukturaly) maddalarda atomlaryň okislenme derejeleri nola deň diýlip alynýar.

Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynda elektronlaryň bir atomdan (iondan) başga atoma (iona) geçiş shemalary düzülende, aşakdaky düzgünden peýdalanmak bolar: *okislendirijiniň kabul edýän we gaýtaryjynyň ýitirýän elektronlarynyň sany, olaryň her biri üçin uly we kiçi okislenme derejeleriniň algebraik tapawudyna deňdir*. Meselem, okislendiriji bolan kükürt $\text{S}^{+6} \longrightarrow \text{S}^{-2}$ özüne $6 - (-2) = 8$ elektron kabul edip alýar; gaýtaryjy marganes $\text{Mn}^{+2} \longrightarrow \text{Mn}^{+7}$ bolsa, $7 + (-2) = 5$ elektron ýitirýär.

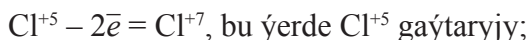
Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynda bir wagtyň özünde okislendirijiniň we gaýtaryjynyň reaksiýa gatnaşmagy hökmandyr. Bu ýagdaý diňe bir madda gatnaşýan reaksiýalara hem degişlidir. Meselem,



dargama reaksiýasynda: Cl^{+5} okislendiriji – $\text{Cl}^{+5} + 6\bar{e} = \text{Cl}^{-1}$;



dargama reaksiýasy üçin Cl^{+5} hem gaýtaryjy, hem okislendiriji bolup hyzmat edýär:



Getirilen mysallaryň birinjisine *içki molekulýar* okislenme-gaýtarylma reaksiýasy, ikinjisine bolsa, *disproporsionirleme* reaksiýasy diýilýär.

§ 8.3. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň deňlemeleriniň düzülişi

Okislenme-gaýtarylma täsirleşmelerinde iň esasy we jogapkärli wezipe olaryň deňlemesini dogry ýazmak we deňlemekdir. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalary dürli gurşawlarda (sredalarda) aşgar, kislota we neýtral sredalarda (gurşawlarda) geçişlerini göz önünde tutup, olary deňlemesini düzmegiň usullaryna seredip geçeliň.

Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň deňlemelerini düzmek üçin iki usul: elektronlary balansirmek we ion-elektron (ýarym reaksiýa) usullary ulanylýar.

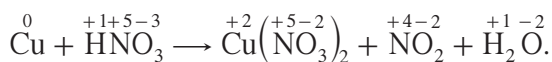
Elektronlaryň balansyny düzmek usuly. Bu usul okislenme derejesinden peýdalanylmaklyga esaslanýar. Okislenme derejesiniň bir elementde ýokarlanmagynyň we onuň beýleki elementde peselmeginiň bir wagtda bolup geçýändigini belläp geçipdik. Bu usulda reaksiýa girýän we reaksiýanyň netijesinde emele gelýän maddalary düzýän elementleriň okislenme derejeleriniň üýtgemeginde kabul edilip alynýan hem-de berilýän elektronlar hasaba alynýar we olaryň balansy düzülýär. Diýmek, okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynda elektron balansyny düzmek atomlaryň we ionlaryň okislenme derejeleriniň üýtgemegine esaslanýar. Bu reaksiýalary düzmeklik birnäçe basgançakdan ybarat bolup durýar.

Mysal görnüşinde konsentrirenen azot kislotasynyda mis atomynyň (noldan +2-ä çenli) okislenişine seredip geçeliň. Berlen mysalda azot kislotasynyň gaýtarylman önümi azotyň ikili oksididir (okislenme derejesi +4).

1. Reaksiýanyň gurluşy ýazylýar:

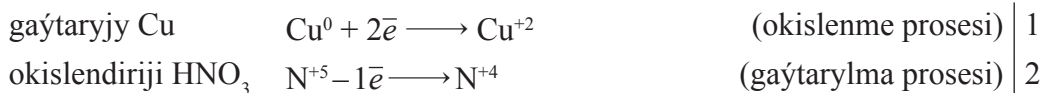


2. Reaksiýanyň netijesinde elementleriň okislenme derejeleri üýtgeýän atomlarynyň ýa-da ionlarynyň üstünde olaryň okislenme derejelerini görkezilip, olaryň haýsylarynyň üýtgeýändigini bellenilýär:



Deňlemeden görnüşü ýaly, misiň we azotyň okislenme derejeleri üýtgeýärler. Şu ýerde bellemeli zatlaryň ýene-de biri reaksiýanyň netijesinde azot kislotasynyň bir bölegi gaýtarylýar, galan böleginde azotyň okislenme derejesi üýtgemän galýar we misiň nitratyny emele getirýär. Berlen reaksiýada azot kislota iki funksiýany: okislendirijiniň we duz emele getirijiniň häsiýetlerini ýüze çykarýar.

3. Reaksiýanyň elektron deňlemesi, ýagny elektronlaryň atomlardan atomlara (ionlardan ionlara) geçiş gurluşy (elektron balansy) düzülýär we okislendiriji we gaýtaryjy hem-de olaryň önümlerinde gaýtarylýan we okislenen atomlar üçin koeffisiýentleri kesgitlenilýär. Berlen birleşmelerde diňe mis we azot öz okislenme derejelerini üýtgedýärler:



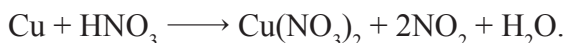
Cu(0) atomlarynyň 1 moluna azot N(V) atomlarynyň 2 moly harçlanylýar:



Reaksiýanyň netijesinde elektronlaryň balansyny düzmek üçin gaýtaryjydan okislendirijä geçýän elektronlaryň sany deňlenilýär. Şonuň üçin berilýän hem-de kabul edilip alynýan elektronlaryň mukdaryna, ýagny gaýtaryjyda we okislendirijidäki elektronlaryň sanyna galyndysyz bölünýän iň kiçi san tapylýar. Ol berlen mysalda 2-ä deňdir.

Şeýlelikde, deňlemäniň esasy koeffisiýentleri okislendirijiniň we gaýtaryjynyň önündäki sanlardyr, ýagny 1 we 2-dir.

4. Tapylan, kabul edilýän we çykarylýan elektronlaryň sanyny deňleýän koeffisiýentler reaksiýanyň sag tarapynda goýulýar:



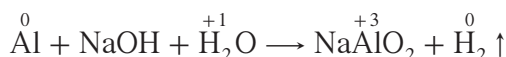
Azot kislotasynyň önünde goýmaly koeffisiýenti tapmak üçin, 2 mol NO_2 we 1 mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ emele getirmek üçin näçe sarp ediljegini hasaplanýlar. 1 mol misi okislendirmek üçin 2 mol HNO_3 hem-de 2 mol (jemi 4 mol) azot kislotasy mis ionyny Cu^{2+} birleşdirmek üçin sarp edilýär. Şonuň üçin, HNO_3 önünde 4 goýlup, reaksiýanyň deňlemesi deňlenilýär:



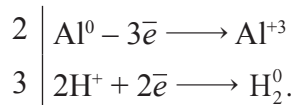
Tapylan koeffisiýentleriň dogrudygyny barlamak üçin kislorodyň balansy hasaplanýlar.

Aşakda şu usul bilen birnäçe okislenme-gaýtarylma täsirleşmeleriň ýazylyşyna we düzülişine seredeliň:

1) wodorodyň aşgar sredada alýuminiý arkaly gaýtarylyşynyň gurluşy:



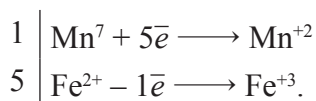
Reaksiýanyň elektron balansynyň deňlemesi:



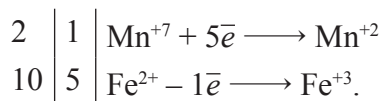
Alnan koeffisiýentleri degişli ýerlerinde goýýarys we beýleki atomlary hem dogrulaýarys:



2) *demir (II) sulfatynyň turşy sredada KMnO₄ bilen okislendirilişi.*



Netijede, Fe₂(SO₄)₃ emele gelyändigigi sebäpli, alnan koeffisiýentleri iki esse edip alynýar:

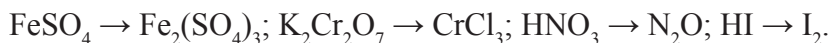


Eger-de FeSO₄-üň we KMnO₄-üň önündäki koeffisiýentleri degişlilikde 5-e we 1-e deň diýip alsak, onda Fe₂(SO₄)₃-üň önünde drob sanly (2,5) koeffisiýent goýmaly bolýar. Elbetde, ol koeffisiýenti durşuna galdyrmak bolar, ýöne ol hasaplama-lar üçin örän oňasysydyr. Şonuň üçin hem, ol koeffisiýenti bitin sana öwürmeli we shemadaky 5 : 1 gatnaşygy 10 : 2 gatnaşyk bilen çalyşmaly.

Onda ol koeffisiýentler ýerlerine goýlanda we beýleki atomlar hem deňlenilip, alnar:

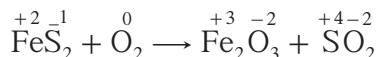


Reaksiýanyň esasynda netije çykarýarys. Eger-de reaksiýa girýän başky we onuň netijesinde emele gelyän maddalaryň molekulalarynyň düzümlerinde gaýtaryjynyň (okislendirijiniň) atomlarynyň sanlary deň bolmasalar, meselem:

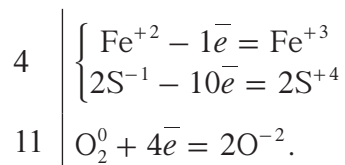


Onda çykarylýan (kabul edilýän) elektronlaryň hasaby atomy köp saklaýan molekulalaryň esasynda geçirilýär.

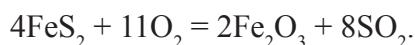
3) *kükürt kolçedanynyň ýakylyş gurluşy:*



FeS_2 iki gaýtaryjydan ybarat bolup durýar.

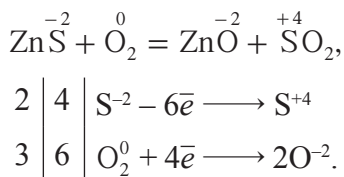


Netijede, reaksiýanyň doly deňlemesini alarys:

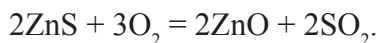


Şu mysalyň esasynda, eger-de okislendirijiniň (gaýtaryjynyň) molekulasynda iki ýa-da ondan hem köp atom özüniň okislenme derejesini üýtgedýän bolsa, onda kabul edilýän (ýitirilýän) elektronlaryň hasaby molekula üçin umumy geçirilýär diýen netijä gelmek bolýar.

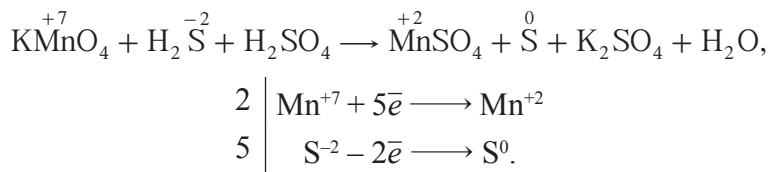
4) *sink sulfidiniň ýanma reaksiýasynyň gurluşy:*



Netijede, gaýtaryjydan okislendirijä geçýän elektronlaryň sanyny deňläp alarys:



5) H_2S kükürtli wodorodyň turşy sredada kaliý permanganaty bilen okislen-dirilişi. Reaksiýanyň we elektron balansynyň gurluşy:

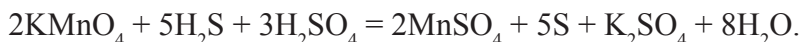


Elektronlaryň sanyna galyndysyz bölünýän bölünüji sana esaslanyp (bu mysalda ol 10-a deň), KMnO_4 we H_2S önündäki koeffisiýentleri taparys: olar, degişlikde, 2-ä we 5-e deňdirler.

Soňra $\text{H}_2\text{SO}_4(x)$, $\text{K}_2\text{SO}_4(y)$ we $\text{H}_2\text{O}(z)$ bilen belgiläp, olaryň önündäki koeffisiýentleri kesgitleýäris.

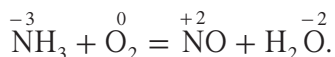
Kaliniň atom sanynyň esasynda $y=1$ bolýandygyna, SO_4^{2-} anionynyň sanyna esaslanyp bolsa, x -iň üçe deňdigini tapýarys: $(2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4)$; wodorodyň sanynyň esasynda $(5\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4)$, $z=8$ bolýar.

Okislenme gaýtarylma reaksiýasynyň doly deňlemesini aşakdaky görnüşde alarys:

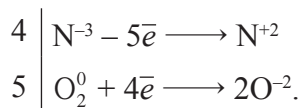


Deňlemäniň dogry düzülendigine, onuň çep we sag tarapyndaky atomlarynyň sanyny deňeşdirmek arkaly barlap görmeli.

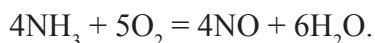
6) ammiagyň katalitiki okislenmegi. Bu reaksiýa azot kislotasynyň önümçiliginde ulanylýar. Ol, takmynan, 750 °C temperaturada amala aşyrylýar. Reaksiýanyň gurluşy:



750 °C temperaturada suw bugunyň kondensasiýasynyň bolmagy mümkin däl. Şonuň üçin hem, okislenme we gaýtarylma reaksiýalarynyň deňlemelerini suw gurşawynda suw molekulalarynyň, wodorod ýa-da gidroksid ionlarynyň gatnaşmagynda geçýän reaksiýalaryndaky ýaly ýazman, eýsem, diňe okislenmä we gaýtarylma gatnaşýan elektronlary sanamak bilen çäkleneris. Şunlukda, elementniň okislenme derejesiniň ýokarlanmagy ýitirilen elektronlaryň sanyna, onuň peselmegi kabul edilip alnan elektronlaryň sanyna deň diýip hasapларыs:



Netijede, gaýtarylma kabul edilip alnan elektronlaryň okislenmede ýitirilen elektronlara bolan gatnaşygy 4 : 5. Diýmek, kislorodyň baş molekulasy ammiagyň dört molekulasyň okislendirip biler, onda deňläp alarys:



Okislenme-gaýtarylma reaksiýalaryny deňlemeginiň ýokarda görkezilen (okislenme derejesiniň üýtgemegine esaslanan) usullaryny islendik sistema, meselem, gomogen we geterogen häsiýetli okislenme-gaýtarylma prosesli sistemalar üçin ulanmak bolar.

Şeýle hem «okislenme derejesi» düşüňjesiniň formal bolandygy sebäpli, ulanylýan çyzgylar hem formaldyr. Meselem, şol çyzgylar erginler üçin ulanylanda, olar erginde bolup geçýän real (hakyky) hadysalary görkezmeýärler.

Ion-elektron usuly (ýarym reaksiýa usuly). Erginlerde bolup geçýän okislenme-gaýtarylma hadysalaryny, reaksiýanyň deňlemesini elektron-ion usuly arkaly düzülende has aýdyň görmek bolýar.

Adyndan görnüşi ýaly, ion-elektron usuly erginde molekulalaryň we ionlaryň real (hakykatdan hem bolup geçen) üýtgemelerini görkezýär. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň deňlemelerini düzmegini ion-elektron usuly ionly okislenme-

gaýtarylma prosesleri üçin ulanylýar we ionlaryň (molekulalaryň) gaýtarylma reaksiýalarynyň okislendirijiniň hem-de ionlaryň (molekulalaryň) okislenme reaksiýalarynyň gaýtaryjynyň reaksiýalarynyň hususy deňlemeleriniň düzülmegine we ondan soňraky olaryň umumy deňlemä jemlenilmegine esaslanýar. Şonuň üçin, reaksiýanyň ionly çyzgysyny düzmeli. Reaksiýanyň netijesinde üýtgemeyän ionlar ionly çyzga girizilmeýärler.

Okislenme, gaýtarylma reaksiýalarynyň elektron-ion deňlemelerinde we gurluşlarynda ionlaryň zarýadlaryny sifrler arkaly belgilenilip, sifrleriň yzyndan «-» we «+» alamatlary goýulýar.

Elektron-ion gurluşy düzülende, diňe bir ionlary zarýadlarynyň däl, eýsem, olaryň düzüminiň üýtgeýşi, meselem, nitrit-ionynyň nitrat-ionyna okislenişi $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ýa-da permanganat-ionynyň marganes-ionyna gaýtarylyşy ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) we ş.m. hem göz önünde tutulmalydyr.

Ionlaryň düzüminiň üýtgemegi umumy ýagdaýda ergindäki suwuň molekulasyna-da, ergindäki H^+ we OH^- ionlarynada baglydyr.

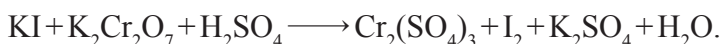
Şeýlelikde, aşakdaky ýagdaýlarda reaksiýanyň sredasyňa baglylykda suwuň molekulasyny, H^+ we OH^- ionlary okislendirijiniň we gaýtaryjynyň molekulalary (ionlary) bilen özaratäsirleşip ýa-da reaksiýanyň netijesinde emele gelýän madda bolup bilerler:

- a) sreda turşy bolanda, suwuň molekulasyny we H^+ iony;
- b) aşgar sredada suwuň molekulasyny we OH^- iony;
- ç) sreda neýtral bolanda bolsa suwuň molekulasyny we H^+ hem-de OH^- ionlary bolýarlar.

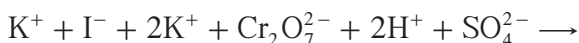
Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň molekulýar-ion deňlemeleri düzülen-de, eremeýän, dissosirlenmeýän we gaz görnüşinde bölünip çykyan maddalary molekula görnüşinde ýazmaly (ion çalyşma reaksiýasyna seret).

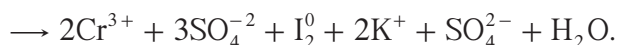
Bu usulda okislenme we gaýtarylma proseslerinde doly ýarym reaksiýalary görnüşinde aýratyn seretmek amatly bolýar. Bu usuly hem seredilip geçilen reaksiýadaky ýaly birnäçe basgançaklara bölmek gerek. Mysal görnüşinde kaliý ýodynyň, kislota gurşawynda (sredasynda), kaliý dihromat bilen geçýän reaksiýasyna seredeliň.

1. Reaksiýanyň deňlemesi ýazylýar:

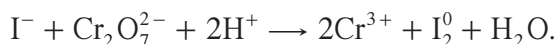


2. Bu okislenme-gaýtarylma reaksiýasynda gatnaşýan atomlaryň okislenme derejeleri däl-de, eýsem, ionlaryň zarýadlary kesgitlenilýär, munuň üçin reaksiýa ion görnüşinde ýazylýar:



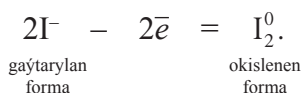


3. Reaksiýanyň gysga ion gurluşy düzülýär, ýagny diňe okislenme-gaýtarylma reaksiýasyna gatnaşýan ionlar göz önünde tutulýar hem-de okislendiriji we gaýtaryjy kesgitlenilýär:

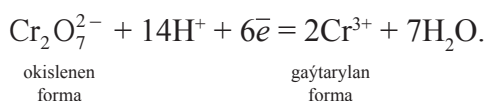


Reaksiýanyň gysga ion gurluşyndan görnüşi ýaly, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iony, Cr^{3+} iona çenli gaýtarylýar, I^- iony bolsa, I_2^0 -ä çenli okislenýär. Bu reaksiýa wodorod ionyň H^+ gatnaşmagy, reaksiýanyň turşy sredada geçýändigine şaýatlyk edýär. Ol bolsa mundan beýläk, reaksiýany anyklamak üçin örän zerurdyr.

4. Her bir ýarym reaksiýa üçin elektron-ion deňlemesi düzülýär. Eger-de reaksiýa gatnaşýan maddalarda, reaksiýanyň netijesinde emele gelýän maddadaky kislorod köp bolsa, onda şonça kislorody birleşdirip biljek wodorod ionyny goşmaly, şonuň bilen birlikde sag ýarym reaksiýa emele gelip biljek suw molekulasy köpeltmeli. Gaýtaryjy-ionyň hususy okislenme deňlemesi.

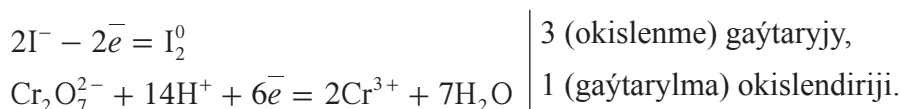


Okislendirijiniň $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ gaýtarylan forma Cr^{3+} gaýtarylma reaksiýasynyň hususy deňlemesinde atomlaryň balansy üçin kislorod atomlaryny suwa baglaşdyrar ýaly, wodorod ionlaryny goşmaly. Mundan başga-da, zarýadlaryň balansy üçin, deňlemäniň çep tarapyna 6 mol elektron goşmaly. Onda okislendirijiniň gaýtarylma reaksiýasynyň hususy deňlemesi aşakdaky görnüşde bolar:

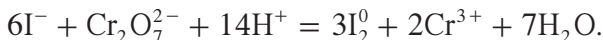


Görkezilen her bir ýarym reaksiýada, elektronlaryň sany berlen prosesdäki ionlaryň zarýadlarynyň üýtgemeginiň jemine deň bolmaly.

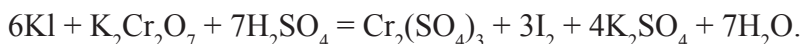
5. Reaksiýanyň umumy deňlemesi çykarylýar. Umumy deňleme çykarylanda, hususy deňlemeleri, ýagny ýarym reaksiýalaryň her birindäki sanlary, okislenme prosesindäki ýitirilen elektronlaryň mol sany gaýtarylma prosesindäki kabul edilip alynýan elektronlara deň bolar ýaly, koeffisiýentlere köpeltmeli:



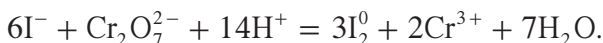
Ol koeffisiýentler bu mysalda 3 we 1-dir. Şondan soň iki ýarym reaksiýanyň sanlaryny jemläp, doly elektron reaksiýasynyň balansirlenen deňlemesini alýarys:



6. Tapylan koeffisiýentleri esasy reaksiýadaky maddalaryň öňünden goýmaly:



Düzülen deňlemäniň dogrulygy atomlaryň we zarýadlaryň umumy deňleme-däki balansy boýunça barlanylýar:

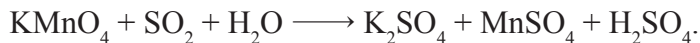


Eger-de gurşaw (sreda) kislota häsiýetli bolsa, onda kislorod atomynyň sanyny, suwuň molekulasy bilen hem balansirmek bolar.

Aşgar sredasyndaky geçýän reaksiýalarda, ýarym reaksiýalardaky kislorod atom sanyny OH^- -iony ýa-da suwuň molekulasy bilen, bitarap sredada diňe suwuň molekulasy bilen balansirmek bolar.

Mysallara ýüzleneliň:

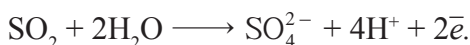
1) *suwly erginde* KMnO_4 -üň we SO_2 -niň *özaratäsirleşme reaksiýasy*:



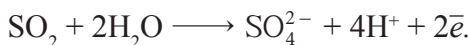
Turşy sredada gaz SO_2 suwdan kislorody özüne şu aşakdaky gurluş boýunça birleşdirýär:



Kükürtli angidridiň özüne iki kislorod atomyny birleşdirmegi erginde ekwiwalent mukdardaky H^+ ionlarynyň emele gelmegine alyp barýar (berlen mysalymyzda 4H^+):

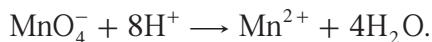


Gurluşdaky zarýadlaryň sanyny deňlemek üçin, onuň sag tarapyna iki elektron goşýarys:

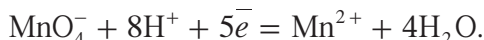


Turşy sredada okislendiriji permanganat iony MnO_4^- marganes ionyna Mn^{2+} çenli gaýtarylýar. Permanganat iony MnO_4^- özünden kislorodyň dört atomyny boşadýar.

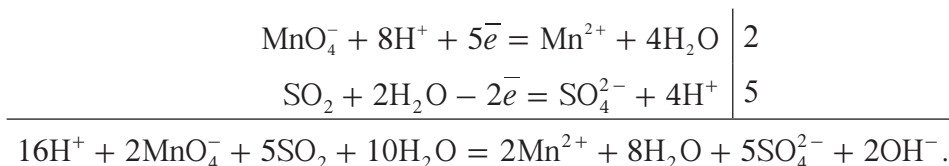
Kislorod ekwiwalent sandaky H^+ ionlar bilen birleşip, suw emele getirýär:



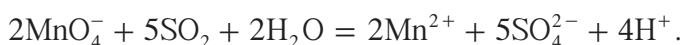
Zarýadlaryň deňligini gazanmak üçin, gurluşyň çep tarapyna baş elektron goşýarys, şeýlelikde:



Kabul edilýän we ýitirilýän elektron sanlaryny deňläp, deňlemeleri goşýarys:

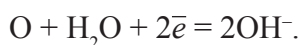


Deňlemäni tertibe salanymyzdan soňra alarys:

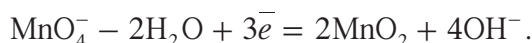


2) *kaliý sulfitiň K_2SO_3 kaliý permanganaty bilen okislendirilişi.* Neýtral we aşgar sredalarynda geçýän okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň elektron-ion gurluşlary düzülende aşakdaky ýagdaýlardan ugur almak bolar.

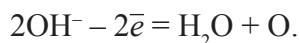
Okislendirijiniň kislorody gidroksid-ionyny OH^- emele getirmäge sarp edilýär:



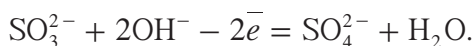
Kislorodyň bir atomyndan we suwuň molekulasyndan 2 sany OH^- emele gelýär.



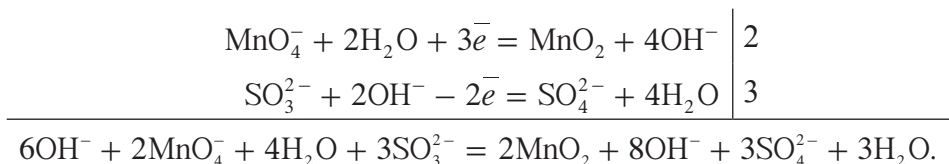
Gaýtaryjy aşgar sredasynda OH^- -ionyň düzümindäki kislorod 2 sany elektrony özüne birleşdirýär:



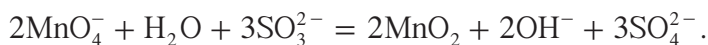
Deňlemeden görnüşi ýaly, iki sany OH^- -iony bir kislorod atomyna we suw molekulasynda dargaýar. Netijede, gaýtaryjy kislorod atomyny özüne kabul edip alýar:



Ýokardaky mysala salgylanyp ýazýarys:

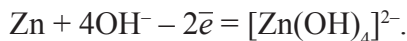


Gysgaldanymyzdan soňra, reaksiýanyň gutarnykly molekulýar-ion deňlemesini alarys:

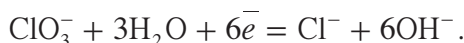


3) kaliý hloratynyň aşgar sredasynda sink bilen gaýtarylyşy. Reaksiýanyň netijesinde kaliý hloridi we gidroksisinkat emele gelýär.

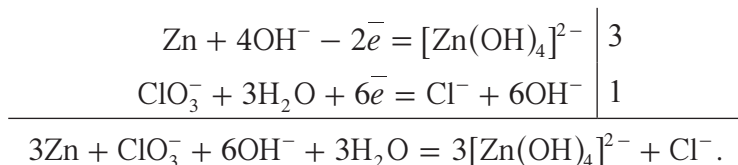
Gaýtaryjy düzüminde kislorod saklamaýar. Onuň okislenmesi aşakdaky gurluş boýunça geçýär:



Gaýtarylma prosesi bolsa, aşakdaky gurluşa laýyklykda amala aşýar:



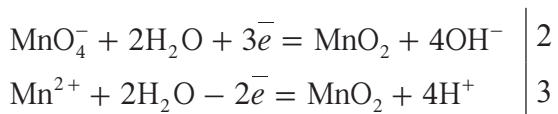
Onda alan gurluşlarymyzy jemleýäris:



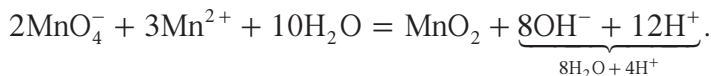
Gysgaldyp alarys:



4) marganesiň sulfatynyň we kaliniň permanganatynyň özaratäsirleşmesi. Bu reaksiýanyň netijesinde marganesiň ikili oksidi emele gelýär. Marganes ionynyň Mn^{2+} okislenişi we permanganat-ionynyň MnO_4^- gaýtarylyşy aşakdaky gurluşlarda görkezildi:

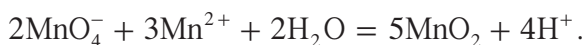


Birinji proses gidroksid toparynyň konsentrasiýasynyň köpelmegine getirýän bolsa, onda prosesleriň ikinjisi H^+ -ionlarynyň konsentrasiýasynyň artmagyna getirýär. Netijede, alarys:



Bu ýerde 12 sany H^+ hem-de 8 sany OH^- -ionlaryndan suwuň 8 molekulasy we 4 sany H^+ -iony emele gelýär.

Wodorod ionlarynyň artykmaçlyk etmegi bolsa, reaksiýanyň sredasynyň turşudygyny görkezýär. Şeýlelikde, täsirleşmäniň gutarnykly deňlemesini alarys:

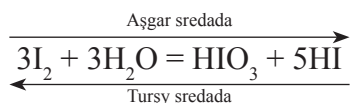


Görşümüz ýaly, neýtral sredada geçýän reaksiýanyň molekulýar-ion deňlemesi düzülende, onuň elektron-ion gurluşyna suwuň molekulasy gatnaşýar.

Mysalda sredanyň neýtrallygy diňe ilkibaşdaky okislendirijiden we gaýtaryjydan durýan reaksiýa erginine kislotanyň ýa-da aşgaryň guýulmandygyny aňladýar. Reaksiýa geçip gutarandan soňra bolsa, reaksiýanyň sredasy üýtgäp, turşy ýa-da aşgar sreda bolup biler.

Reaksiýanyň sredasy onuň molekulýar-ion deňlemesi düzülenenden soňra, erginde H^+ ýa-da OH^- ionlarynyň haýsysynyň agdyklyk edýändigine baglydyr.

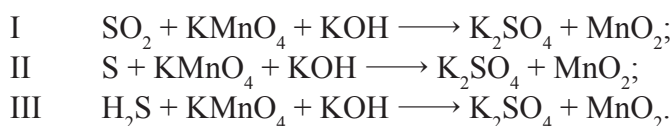
Reaksiýanyň geçýän sredasynyň okislenme-gaýtarylma prosesine edýän täsiri barada biraz durup geçeliň. Köplenç, ol ýa-da beýleki okislendiriji hem-de gaýtaryjy öz häsiýetlerine diňe bellibir kesgitli (turşy ýa-da aşgar) sredada eýe bolup bilýärler. Prosesiň özi köp ýa-da az derejedäki göçgünlilikde sredanyň turşulyk (aşgarlylyk) derejesine baglylykda geçýär. Kä halatlarda sredanyň tebigatynyň täsiri ýokary bolup, prosesiniň öz ugrunyň üýtgemegini şertlendirmegi mümkin. Meselem,



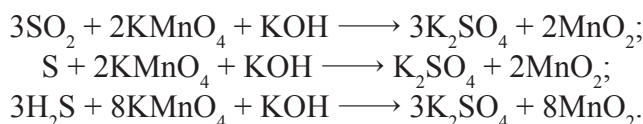
gurluş boýunça täsirleşme saga, turşy sredada çep tarapa gidýär.

Iş ýüzünde erginde turşy sredany döretmek üçin, köplenç, kükürt kislotasy ulanylýar (HCl we HNO_3 seýrek ulanylýar, çünki olaryň birinjisi okislenmäge ukyply, ikinjisiniň bolsa, özi okislendiriji bolup hyzmat edýär we şonuň üçin hem, ýagdaýlaryň ikisinde hem goşmaça gapdaldan geçýän reaksiýalaryň bolmagy mümkin). Aşgar sredany döretmek üçin, adatça, $NaOH$ we KOH goşulýar.

Kesgitli sredany döredýän madda reaksiýanyň gutarnykly deňlemä elmydama girmeyär. Meselem, aşgar sredada $KMnO_4$ -üň kömegi bilen okislenmegiň aşakdaky ýagdaýlaryna seredip geçeliň:

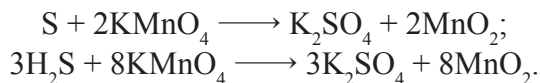


Esasy koeffisiýentler tapylandan soň we reaksiýa geçende walentliligini üýtgedýän atomlaryň sanlary deňlenenden soňra, alarys:

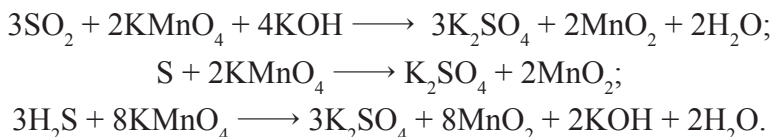


Indi bellibir kesgitli sredany döredýän maddanyň atomlaryny (häzirlilikçe, wodorodsyz we kislorodsyz) barlamaga girişmeli. Kaliniň atomlarynyň sanlarynyň deňlenilmegi deňlemeleri aşakdaky görnüşe getirýär:





Wodorody we kislorody deňläp, gutarnykly alarys:

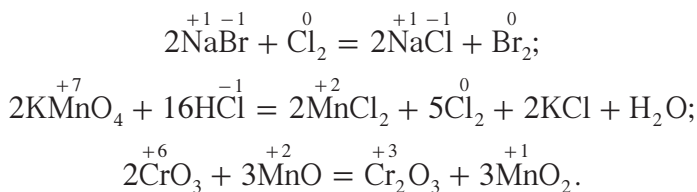


Şeýlelikde, bellibir kesgitli sredany döretmek üçin sistema girizilýän aşgar ýa-da kislota özüni suwa kybapdaş alyp barýar: ol reaksiýada sarp edilip (I ýagdaý), formal ýagdaýda oňa gatnaşman (II ýagdaý) ýa-da hatda onuň netijesinde goşmaça alnyp bilner (III ýagdaý).

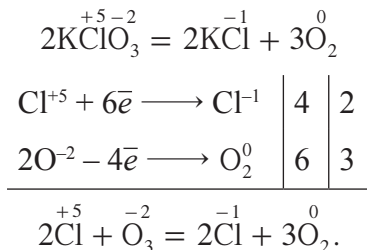
§ 8.4. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň nusgawy görnüşleri

Okislenme-gaýtarylma reaksiýalary üç sany nusgawy görnüşlere bölünýärler:

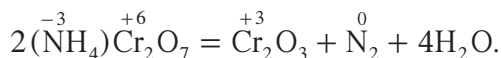
1. Dürli maddalaryň düzümine girýän elementleriň okislenme derejeleri üýtgän-de bolup geçýän okislenme-gaýtarylma reaksiýalary. Molekulalaryň öz arasyndaky okislenme-gaýtarylma reaksiýasy häsiýetlendirilende, okislenme derejelerini üýtgedýän atomlar dürli häsiýetli atomlarda ýa-da molekulýar bölejiklerde bolýarlar:



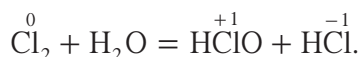
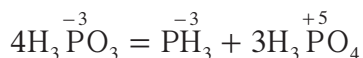
2. Şol bir maddanyň dürli elementleri okislenme derejelerini üýtgedendäki maddalaryň okislenme-gaýtarylma dargama reaksiýalary. Şu mehanizm boýunça birleşmeleriň termiki dargamagy bolup geçýär, meselem:



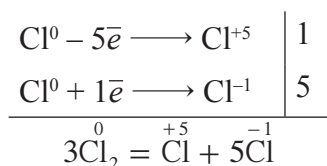
Molekulanyň öz içinde geçýän bu okislenme-gaýtarylma reaksiýalary, öz okislenme derejelerini üýtgedýän atomlar, şol bir molekulanyň içinde bolýar:



3. Şol bir elementiň okislenme derejesiniň ýokarlanmagynda we peselmeginde geçýän öz-özünden okislenme we gaýtarylma reaksiýalary. Bu reaksiýalar hem molekulanyň öz içinde geçýän okislenme-gaýtarylma reaksiýalaryna degişlidir. Şeýle reaksiýalarda şol bir elementiň atomlarynyň ilki başdaky okislenme derejelerinden, bir wagtda okisleniş derejäniň ulalmagy we kiçelmegi bilen geçýär:

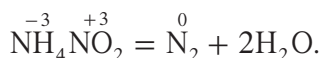


Şeýle reaksiýalara *disproporsionirleme* reaksiýalary hem diýilýär. Şuňa meňzeş proses hökmünde hloruň aşgar bilen özaratäsirleşmesi hyzmat edip biler:



Bu reaksiýada hlor hem okislendiriji, gaýtaryjy bolup çykyş edýär.

Molekulanyň öz içinde geçýän okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň ýene-de bir görnüşi reaksiýa girýän maddalarda iki sany birmeňzeş atom dürli okislenme derejelerden birmeňzeş okislenme derejä geçýär:



§ 8.5. Wajyp okislendirijiler we gaýtaryjylar

Haýsy maddalar okislendirijileriň, haýsy elementler gaýtaryjylaryň häsiýetlerini ýüze çykaryp bilýärler? Bellenilip geçilişi ýaly, okislendiriji öz düzüminde reaksiýanyň dowamynda özüniň okislenme derejesini peseldýän, gaýtaryjy bolsa, ony ýokarlandyryýan element saklaýar. Diýmek, okislendiriji bolup, ilkinji nobatda, berlen elemente mahsus bolan ýokary okislenme derejeli, gaýtaryjy bolup, pes okislenme derejesi bolan birleşmeler hyzmat edýär.

Metallar öz birleşmelerinde diňe položitel okislenme derejeleri ýüze çykaryrlar, olaryň iň pes okislenme derejeleri nola deň. Başgaça aýdylanda, olar iň pes okislenme derejelerine diňe erkin ýagdaýlarynda eýe bolýarlar. Hakykatdan hem,

ähli erkin metallar, dürli derejelerde bolsa-da, diňe gaýtaryjy häsiýetleri ýüze çykar-maga ukyplydyrlar. Iş ýüzünde gaýtaryjylar hökmünde alýuminiň, magniý, natriý, kaliý, sink we käbir beýleki metallar ulanylýar. Eger-de metala birnäçe okislenme derejesi mahsus bolsa, onda onuň olardan iň pesini ýüze çykarýan elementleri bolan birleşmeleri, meselem, demir (II), galaýy (II), hrom (II), mis (I) birleşmeleri hem, adatça, gaýtaryjy bolup hyzmat edýärler.

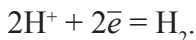
Düzündäki metalyň okislenme derejesi uly, ýagny şol metalyň ýerleşýän toparynyň tertip belgisine (nomerine) deň ýa-da oňa golaý bolan metal birleşmeleri okislendiriji bolup bilerler. Hususan-da, iş ýüzünde kümüş oksidiniň we mis (II) sulfatynyň ammiakly erginleri, simap (II) hlorigi, gurşun dioksidi PbO_2 , demriň (III) hlorigi, kaliniň hromaty we dihromaty (K_2CrO_4 we $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), kaliý permanganaty KMnO_4 , marganes dioksidi MnO_2 ulanylýar.

Metal däller položitel hem otrisatel okislenme derejelerini ýüze çykarýarlar. Ýokary položitel okislenme derejesi bolan metal dälleri düzüminde saklaýan birleşmeler okislendiriji, düzüminde otrisatel okislenme derejeli metal däl bolan birleşmeleriň gaýtaryjy bolup biljekdikleri tebigydyr.

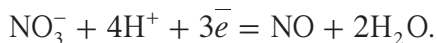
Senagatda giňden ulanylýan gaýtaryjylara wodorod, uglerod (kömür ýa-da koks görnüşde) we uglerodyň monooksidi CO degişlidir.

Güýçli okislendirijileriň hataryna periodiki sistemanyň VI we VII toparlarynyň ýokarky böleginiň metal dälleri girýärler. Bu maddalaryň güýçli okislendirijilikli häsiýetleri olaryň atomlarynyň uly elektrootrisatelligi bilen düşündirilýär. Iň ýokary okislendirijilik häsiýeti fluor ýüze çykarýar, ýöne iş ýüzünde, köplenç, okislendirijiler hökmünde kislorod, hlor we brom ulanylýar.

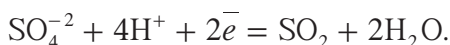
Okislendirijiler hökmünde ulanylýan birleşmelere kislotalar hem degişlidir. Amalyýetde olaryň has ähmiýetlileri duz, kükürt we azot kislotalarydyr. Şunlukda, okislendiriji element bolup, duz kislotasynnda wodorod, azot kislotasynnda azot, gowşadylan kükürt kislotasynnda wodorod, konsentirlenen kükürt kislotasynnda bolsa, kükürt hyzmat edýär. Şonuň üçin hem, duz kislotasynyň we gowşadylan kükürt kislotasynyň gaýtarylma prosesiniň deňlemesi aşakdaky görnüşde bolýar:



Azot kislotasyn, onuň konsentrasiýasyna, temperatura we gaýtaryjynyň tebigatyna baglylykda, azotyň dürli okislenme derejelerine çenli gaýtarylyp bilner. Onuň gaýtarylmagynyň adaty önümleriniň biri azot oksididir NO:



Konsentirlenen kükürt kislotasyn gaýtarylma hem dürli önümler emele gelip bilerler. Olaryň biri – kükürt dioksidi SO_2 bolup biler:



Metal dälleriň okislendiriji hökmünde ulanylýan birleşmelerinden wodorodyň peroksidini, kislota emele getirijisi ýokary okislenme derejesini ýüze çykarýan kislotalaryň duzlaryny – hloratlary (KClO_3), perhloratlary (KClO_4) görkezip bolar.

Okislenme – gaýtarylma täsirleşmeleriň durmuşda, halk hojalygynda, biologiýada, himiýada we beýleki pudaklarda ähmiýeti uludyr. Meselem, organizimlerini kislorody özleşdirmegi, ýangyçlaryň ýanmagy, çüýremek, elektroliz, reňkli metallary, akkumulýatorlary, batareýalary, beýleki hemişelik toguň çeşmelerini öndürmek we başgalar onuň mysalydyr. Himiýa amalyýetinde iň köp ulanylýan gaýtaryjylar: metallar, C, H, Na_2SO_3 , NaHCO_3 , Na_2S , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3$; okislendirijiler, O_2 , O_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , HNO_3 , HNO_2 , H_2SO_4 , H_2O_2 , MnO_2 , PbO_2 , KMnO_4 we ş.m.

§ 8.6. Okislenme-gaýtarylma potentsiallary

Belläp geçişimiz ýaly, ähli okislendiriji we gaýtaryjy maddalaryň okislendirijilik ýa-da gaýtaryjylyk ukyby dürli-dürlüdür. Bir okislendiriji haýsy hem bolsa bir maddany aňsatlyk bilen okislendirýän bolsa, onda beýleki biri şonuň ýaly okislendirmäge ukypsyzdyr. Okislendirijileriň we gaýtaryjylaryň himiki işjeňlikleriniň örän dürli bolmagy, olaryň elektronlary kabul edip hem-de berip bilijilik ukyplarynyň birmeňzeş däldigi bilen düşündirilýär. Şol bir atomyň elektrony kabul edip bilijilik ukyby näçe ýokary boldugyça, onuň okislendirijilik ukyby hem şonça ýokarydyr. Mälim bolşy ýaly, demir (III) hloridi kaliý bromidi bilen özaratäsirleşmeýär. Ýöne KBr -a derek KI alynsa, onda Fe^{3+} -yň Fe^{2+} -a çenli bolan gaýtarylması ýeňillik bilen amala aşýar. Diýmek, I^- -ionynyň gaýtaryjylyk ukyby Br^- -ionynyňkydan has ýokarydyr.

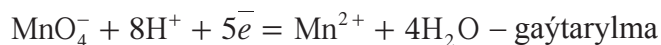
Atomlaryň ýa-da ionlaryň elektronlary kabul edip, şonuň ýaly-da, berip bilijilik ukybyny mukdar taýdan kesgitlemäge *standart okislenme-gaýtarylma potentsiallary* hyzmat edýär. Muny mysalyň üsti bilen düşündireliň. Goý, birine NaNO_2 ergini, beýlekisine bolsa, kaliý permanganatynyň turşadylan ergini guýlan gaplara platina elektrodлары goýberilip, olar potensiometre birikdirilen bolsun. Eger-de elektrolitli gaplar «elektrolit açary» arkaly birleşdirilse, onda ýapyk zynjyrlý sistema emele gelip, potensiometr potentsiallaryň tapawudynyň (EHG (elektrik hereketlendiriji güýjüň) döreýändigini görkezzer. Bu ýagdaý elektronlaryň NaNO_2 erginindäki elektrodan KMnO_4 erginindäki elektroda geçmekleri netijesinde ýüze çykýar. Düzümünde NO_2^- -ionyny saklaýan erginde ýerleşen elektrodyň üsti bilen elektronlaryň beýleki elektroda geçmegi NO_3^- -ionynyň elektron ýitirmegi bilen özünde has ýokary okislenme derejeli azoty saklaýan MnO_4^- -ionyna öwrülýändigini

ne şaýatlyk edýär. Şol bir wagtda, elektronlaryň KMnO_4 erginine geçýändigleri sebäpli, şol elektrodyň üstünde MnO_4^- -ionlary elektronlary kabul etmek bilen has pes okislenme derejeli marganes ionyna Mn^{2+} öwürülýär. Turşy sredada diňe Mn^{2+} -iony bolup biler.

Şeýlelikde, elektrodalaryň birinde



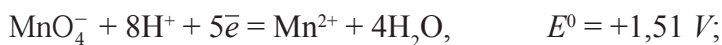
beýlekisinde bolsa,

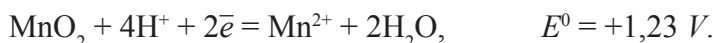


prosesleri bolup geçýär.

Şunlukda, indi gaplaryň her haýssysynda birleşmeleriň okislenen we gaýtarylan görnüşleri bardyr. Olaryň sistemadaky okislenen görnüşleri okislenme derejeleri has ýokary atomlary saklaýan ($\overset{+5}{\text{NO}_3^-}$, $\overset{+7}{\text{MnO}_4^-}$) ionlar, gaýtarylan görnüşleri has pes okislenme derejeli atomlary saklaýan ($\overset{+3}{\text{NO}_2^-}$, Mn^{2+}) ionlar emele getirýärler. Inert elektrodyň hem-de düzüminde okislenen we gaýtarylan görnüşleri bolan birleşmeleriň erginleriň galtaşma araçäginde emele gelýän potensiala *okislenme-gaýtarylma potensialy* diýilýär. Eger-de ergindäki birleşmeleriň okislenen we gaýtarylan görnüşleriniň işjeňligi bire deň bolsa, onda potensiallaryň elektrod-ergin araçäginde döreýän tapawudyna *standart okislenme-gaýtarylma potensialy* diýlip at berilýär we ol E° bilen belgilenýär. Okislenme-gaýtarylma potensialynyň absolyut bahasyny eksperimental-tejribe ýoly arkaly kesgitlemek mümkin däl, şonuň üçin hem, ol potensialy şertleýin nola deň diýlip hasap edilip alynýan wodorod elektrodyna görä (otnositel) kesgitlenilýär (IX bölüme seret). Şonuň üçin, adaty ýarym elementiniň biri okislenen we gaýtarylan görnüşleriniň konsentrasiýalary 1 mol/L -e deň bolan barlag geçirilýän okislenme-gaýtarylma garyndysynyň (meselem, MnO_4^- , Mn^{2+}) erginine goýberilen inert elektrodan we beýleki ýarym elementi standart wodorod elektrodundan ybarat bolan galwaniki elementden peýdalanylýar.

Şeýlelikde, 25°C -da alnan şol galwaniki elementiň elektrik hereketlendiriji güýjüniň (EHG) ululygy barlanylýan garyndynyň standart okislenme-gaýtarylma potensialyna laýyk gelýär. Standart okislenme-gaýtarylma potensialy okislenme we gaýtarylma proseslerini mukdar taýdan häsiýetlendirýär. Ol okislendirijiniň we gaýtaryjynyň okislendirijilik we gaýtaryjylyk ukybyny kesgitleýär. Standart okislenme-gaýtarylma potensialy näçe uly boldugyça, şonça hem okislendiriji güýçlidir. Tersine, gaýtaryjy näçe güýçli boldugyça, okislenme-gaýtarylma potensialy şonça hem kiçidir. Meselem, turşy sredada KMnO_4 -üň we MnO_2 -niň okislendirijilik ukyplaryny deňeşdireliň:





Birinji reaksiýanyň potensialy uly. Şonuň üçin hem, MnO_4^- -iony elektronlary kabul etmäge has ukyplydyr. Ol MnO_2 -ä garanynda işjeň, hereket edýän has güýçli okislendirijidir.

Okislenme-gaýtarylma potensiallary üýtgemän durmaýar. Olar maddanyň okislenen we gaýtarylan görnüşleriniň konsentrasiýalarynyň (has takygy, işjeňlikleriniň) gatnaşyklaryna, şeýle hem temperatura, eredijiniň tebigatyna, sredanyň pH -yna we ş.m. baglydyr.

Deňagramlyk ýagdaýyndaky okislenme-gaýtarylma potensiallaryň okislenen we gaýtarylan görnüşleriniň konsentrasiýalaryna we temperatura baglylygy *Nernst deňlemesi* arkaly aňladylar:

$$E_{\text{okisl./gaýt.}} = E_{\text{okisl./gaýt.}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{okisl.}}}{a_{\text{gaýt.}}},$$

ýa-da

$$E_{\text{okisl./gaýt.}} = E_{\text{okisl./gaýt.}}^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{a_{\text{okisl.}}}{a_{\text{gaýt.}}},$$

bu ýerde $E_{\text{okisl./gaýt.}}$ – ergin-elektrod sistemasynyň okislenme-gaýtarylma potensialy, $E_{\text{okisl./gaýt.}}^0$ – ergin-elektrod ulgamynyň standart okislenme-gaýtarylma potensialy, R – molýar gaz hemişeligi, T – absolýut temperatura (K), F – Faradeý sany, $a_{\text{okisl.}}$ – birleşmäniň okislenen görnüşiniň işjeňligi (aktiwiligi, işjeňlilik (aktiwlilik) konsentrasiýasy), $a_{\text{gaýt.}}$ – birleşmäniň gaýtarylan görnüşiniň işjeňligi, n – okislendirijiniň ýa-da gaýtaryjynyň bir molekulasyň kabul eden ýa-da ýitiren elektronynyň sany.

Bu deňlemä 25°C (298 K) şert üçin hemişelik ululyklaryň bahalaryny ($R=8,314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$, $F=96485 \text{ C}$) goýup, aşakdaky görnüşde alarys:

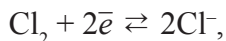
$$E_{\text{okisl./gaýt.}} = E_{\text{okisl./gaýt.}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{okisl.}}}{a_{\text{gaýt.}}}.$$

Belläp geçişimiz ýaly, gowşadylan erginler üçin işjeňlilik, takmynan, onuň konsentrasiýasyna deňdir. Şonuň üçin hem, Nernst deňlemesinde işjeňlilik erginiň konsentrasiýasy bilen çalşyp ýazmak bolar.

$$E_{\text{okisl./gaýt.}} = E_{\text{okisl./gaýt.}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{c_{\text{okisl.}}^x}{c_{\text{gaýt.}}^y},$$

bu ýerde x we y – reaksiýanyň deňlemesindeki koeffisiýentler.

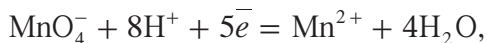
Eger-de reaksiýanyň deňlemesinde şol gaýtarylan we okislenen görnüşleriň jübütleri üçin koeffisiýentleri bire deň bolmasa, onda olar Nernst deňlemesine görkezijiniň derejesi hökmünde girýär. Meselem,



prosesine gatnaşýan $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ jübüti üçin deňleme aşakdaky görnüşe eýe bolar:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}.$$

Düzümi üýtgeşmelere sezewar bolýan çylşyrymly ionlar üçin okislenme-gaýtarylma potensiallary erginiň pH-yna baglydyr. Meselem,



proses üçin, suwuň konsentrasiýasyny hemişelik *ululyk* diýip hasaplap, Nernst deňlemesi aşakdaky görnüşe geler (standart şertlerde, ýagny

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = [\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$$

bolanda, $E = E^0 = +1,51 \text{ V}$):

$$\left[E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right].$$

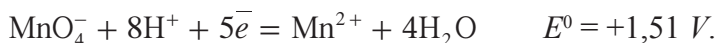
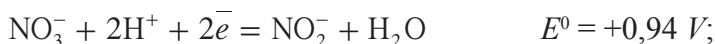
§ 8.7. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň ugry

Okislenme gaýtarylma reaksiýalaryň ugry barada sistemanyň Gibbs energiýasynyň üýtgemegi boýunça baha bermek bolar. Mundan başga-da, erginde saklanýan ýa-da onuň bilen galtaşýan maddalaryň okislendirijilik-gaýtaryjylyk işjeňligini mukdar taýdan häsiýetlendirmek üçin, elektrod hem-de okislenme-gaýtarylma potensiallarynyň ulanylýandygyny öňde belläp geçipdik.

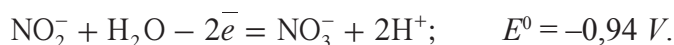
Okislenme-gaýtarylma prosesleri üçin reaksiýanyň geçýän ugry elektronlaryň öz erkine potensialy ýokary bolan elektrodan, pes potensialy elektroda geçmegi bilen kesgitlenilýär. Muňa mysal hökmünde natriý nitriti arkaly kaliý permanganatynyň gaýtarylyşyna seredip geçeliň. Aşakdaky galwaniki elementi düzýäris:



Elektrodlarda aşakdaky gurluşda getirilen prosesler bolup geçýär:

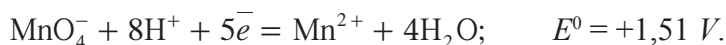


Berlen galwaniki elementde natriý nitritiniň erginindäki elektrodyň potensialy pes bolup, sistema ýapyk zynjyrlý bolanda, ondaky proses elektronyň ýitirilmegi netijesinde bolup geçýän reaksiýanyň ugry boýunça geçer:



Diýmek, potensialynyň ululygy kiçi bolan (gaýtaryjy bolup hyzmat edýän) elektrod reaksiýasy tersligine ýazylýar, netijede, potensialyň bahasynyň alamaty hem üýtgeýär.

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ elektrodyndaky proses bolsa, elektronlary kabul etmek bilen geçýän reaksiýanyň ugry boýunça amala aşýar:

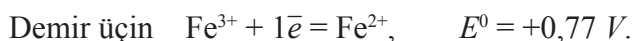


Galwaniki elementde öz erkine geçýän reaksiýanyň umumy deňlemesi öz erkine geçýän elektrod reaksiýasyny we şol reaksiýanyň täsiri astynda geçýän beýleki elektrod reaksiýalarynyň jeminden ybaratdyr. Elektrod potensiallaryny jemläp, elementiň elektrik hereketlendiriji güýjüni (EHG) taparys:

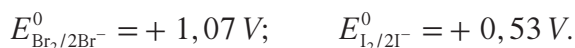
$$\text{EHG} = -0,94 + 1,51 = +0,57 \text{ V.}$$

Elektrik hereketlendiriji güýjüň alnan položitel bahasy, umuman, reaksiýanyň geçmeginiň mümkinçiliginiň bardygyny tassyklaýar. Köplenç halatlarda, haýsy hem bolsa, iki sany maddanyň suwly erginde täsirleşip biljekdigini kesgitlemegiň zerurlygy ýüze çykyar. Mysallara seredeliň:

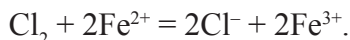
1) *galogenleriň täsiri astynda iki walentli demriň üç walentli ýagdaýa geçmeginiň mümkinçiliginiň barlanylyşy.*



Ftoruň, hloruň we bromuň potensiallary demriňkiden ýokary, ýoduňky pes olar, degişlilikde, aşakdakylara deňdirler:

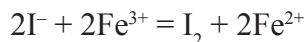


Diňe potensialy uly bolan reaksiýalaryň geçme mümkinçiligi bolýar. Meselem, $\text{Cl}_2^0 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$, $E^0 = +1,36 \text{ V}$. Bu ýagdaýda demir üçin diňe ters reaksiýanyň geçmegi mümkindir: $\text{Fe}^{2+} - 1\bar{e} = \text{Fe}^{3+}$, $E^0 = -0,77 \text{ V}$. Onda erkin geçýän reaksiýanyň umumy deňlemesi aşakdaky görnüşde aňladylar:

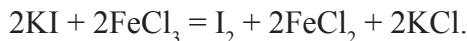


Bu reaksiýa üçin $\text{EHG} = +1,36 + (-0,77) = +0,59 \text{ V}$ bolar. Alnan EHG-niň položitel alamaty okislenme-gaýtarylma reaksiýasynyň amala aşmagynyň mümkindigine şaýatlyk edýär. Şeýlelikde, galogenler F, Cl, Br iki walentli demri üç walentli demre öwürüp bilerler. Potensialynyň kiçi bolandygy sebäpli, ýod $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ prosesini geçirip bilmeýär. Ýod üçin diňe ters reaksiýanyň, ýagny I^- ionynyň okislen-

megi hem-de Fe gaýtarylmany bilen geçýän reaksiýa mümkindir. Bu reaksiýany ion görnüşinde



ýa-da molekulýar görnüşinde ýazmak bolar:

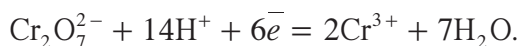


2) Fe^{3+} we $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlarynyň täsirleşmeginiň mümkinçiliginiň anyklanylyşy. Aslyýetinde, ilki bilen bu ionlaryň arasynda reaksiýanyň geçme mümkinçiliginiň bardygyny ýa-da ýokdugyny subut etmeli. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ionynda hrom özüniň ýokary okislenme derejesine eýedir. Şonuň üçin hem, proses diňe onuň okislenme derejesiniň peselýän, ýagny elektronlary kabul etmek bilen bilelikde geçýän reaksiýanyň ugry boýunça gitmäge ukyply bolýar. Fe^{3+} iony mundan ýokary zarýadly iona öwürlip bilmeýändigini sebäpli, diňe elektrony kabul edýär.

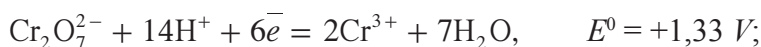
Netijede, bu ionlaryň arasynda reaksiýa geçmez.

3) *turşy sredada ftor-ionynyň bihromat-iony bilen täsirleşme mümkinçiliginiň kesgitlenilişi*. Bu mesele has çylşyrymlydyr. Reaksiýanyň deňlemesini ýazmak üçin elementleriň we olaryň birleşmeleriniň häsiýetlerini gowy bilmek gerek.

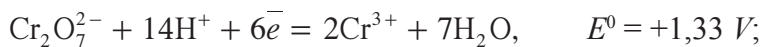
Okislendiriji $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ion turşy sredada hromuň üç walentli ionyna Cr^{3+} ionyna geçýär. Reaksiýanyň ion deňlemesini ýazalyň:



Bihromat ion diňe okislendiriji bolup, ftor-ion bolsa, diňe gaýtaryjydyr: $2\text{F}^- - 2\bar{e} = \text{F}_2$. Şeýlelikde, ýarym elektron reaksiýalarynyň birinde elektronlar kabul edilýär, beýlekisinde elektronlar ýitirilýär. Diýmek, okislenme-gaýtarylma reaksiýasyny ýazmak mümkinçiligi bar. Indi reaksiýanyň geçme mümkinçiligini mukdar taýdan kesgitlemek gerek.



Ikinji reaksiýanyň potensialy birinjiniňkiden uly. Diýmek, öz erkine diňe ikinji reaksiýa geçip biler. Birinji reaksiýa bolsa, ikinji reaksiýanyň täsiri astynda diňe ters tarapa geçmäge ukyplydyr. Şeýlelikde, F^- we $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlaryň täsirleşmegi mümkin däl. Indi ftor ionynyň ýerine hlor ionyny alalyň we ýene-de reaksiýalaryň potensiallaryny deňeşdireliň:



Bu ýagdaýda hem ikinji reaksiýanyň potensialy birinjiniňkiden ýokary, şonuň üçin hem, standart şertde birinji reaksiýa diňe ters ugurda geçýär.

Muňa garamazdan, şol bir 1M bihromat ergininiň üstüne has konsentrlenen (2M) duz kislotasy HCl guýulsa, hloruň gysylp çykarylmagynyň we Cr^{3+} -ionynyň emele gelmeginiň reaksiýasy başlanýar.

Nazaryýetiň (teoriýanyň) we amalyýetiň (praktikanyň) arasynda ýüze çykýan gapma-garşylygy $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = +1,33 \text{ V}$ ululygyň hemme ionlarynyň konsentrasiýasy 1 mol/L-e deň bolan ergine degişlidigi bilen düşündirilýär. Wodorod ionynyň konsentrasiýasy ýokary bolan erginler (meselem, 2M HCl ergini) üçin $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0$ kesgitleliň.

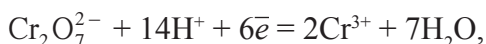
Nernst deňlemesine laýyklykda,

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

Goý, $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1 \text{ mol/L}$ bolsun, onda 2M HCl ergininde $[\text{H}^+]$ bolar. Şonuň üçin,

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,33 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{2^{14}}{1} = 1,33 + \frac{0,059 \cdot 14 \cdot 0,301}{6} = 1,37 \text{ V}.$$

Diýmek, kislotanyň 2M ergininde $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 > E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$. Bu erginde



reaksiýa öz erkine ýazgydaky ýaly geçýär. Ikinji reaksiýanyň geçmegi diňe tersligine mümkindir: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$. Ergindäki $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlarynyň konsentrasiýasyny artdyryp, $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0$ potensialyň bahasyny has hem ulaltmak bolar. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň kömegi bilen diňe bir reaksiýalaryň geçme mümkinçiligini däl, eýsem, islendik okislenme-gaýtarylma prosesi üçin, onuň deňagramlylyk hemişeligini hem kesgitlemek bolýar.

Mälim bolşy ýaly, reaksiýalaryň çepden saga geçişiniň derejesini deňagramlylygyň hemişeligi bilen kesgitlenilýär. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynda elektronlaryň bir elektroddan beýleki elektroda geçmegi potensiallaryň tapawudy nola deň bolýança dowam edýär.

Haçanda potensiallaryň tapawudy nola deň bolanda, okislenme-gaýtarylma reaksiýasy deňagramlylyk ýagdaýyna geçýär, ýagny bu ýagdaýda okislendirijiniň we gaýtaryjynyň potensiallary birmeňzeşdirler we deňdirler. Meselem, kaliý permanganatynyň iki walentli demir arkaly gaýtarylma reaksiýasynyň deňagramlylyk ýagdaýynda okislendirijiniň potensialy gaýtaryjynyň potensialyna deňdir:

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}} = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}.$$

Bu reaksiýada okislendiriji özüne 5 elektron kabul edýär, şonuň üçin hem, gaýtaryjy 5 elektron bermelidir, onda Fe^{2+} -yň Fe^{3+} -a çenli okislenme prosesi $5\text{Fe}^{2+} - 5 \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+}$ ion-elektron deňlemesi arkaly aňladylar. Netijede, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jübütiniň potensialynyň ululygy üýtgemän öňküligine galar. Muny Nernstiň deňlemesiniň kömegi bilen geçirilen hasaplamalar arkaly aýdyň görkezmek bolar:

$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5},$$

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}} = E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

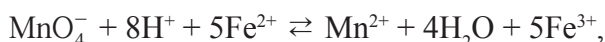
Diýmek, reaksiýanyň deňagramlylyk ýagdaýyny aşakdaky ýaly aňlatmak bolar:

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5}.$$

Indi çep tarapda potensiallary, sag tarapda bolsa, logarifmli aňlatmalary toplalyň:

$$\begin{aligned} E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 &= \frac{0,059}{5} \cdot \left[\lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5} - \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} \right] = \\ &= \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5 \cdot a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}. \end{aligned}$$

Deňlemeden görnüşi ýaly, logarifm astyndaky aňlatma



reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyna (hemişeligine) K deňdir:

$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5 \cdot a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}.$$

Şeýlelikde, indi ýazyp bileris:

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 = \frac{0,059}{5} \cdot \lg K$$

ýa-da

$$\lg K = \frac{5 \cdot (E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0)}{0,059},$$

potensiallaryň bahalaryny goýup, alarys:

$$\lg K = \frac{5 \cdot (+1,51 - 0,77)}{0,059} = \frac{5 \cdot 0,74}{0,059} \approx 64.$$

Diýmek, seredilýän mysal (turşy sredada kaliý permanganatynyň iki walentli demir bilen gaýtarylýan reaksiýasy) üçin $K=10^{64}$ -e deň bolup, öwrülişiksiz reaksiýa ahyryna çenli gidýär diýiligidir. Islendik okislenme-gaýtarylma reaksiýasy üçin deňagramlylyk konstantasynyň okislenme-gaýtarylma potensialyna bolan baglylygyny

$$\lg K = \frac{n \cdot (E_{\text{okisl.}}^0 - E_{\text{gaýt.}}^0)}{0,059},$$

formula arkaly aňlatmak bolar. Bu ýerde K – garalýan okislenme-gaýtarylma reaksiýasynyň deňagramlylyk konstantasy (hemişeligi), n – okislendirijiniň kabul edýän, gaýtaryjynyň ýitirýän elektronlarynyň sany, $E_{\text{okisl.}}^0$ we $E_{\text{gaýt.}}^0$ – degişlilikde, okislendirijiniň we gaýtaryjynyň standart potensiallary.

Ýokarda aýdylanlary jemlemek bilen okislenme gaýtarylma potensiallarynyň ähli reaksiýalaryň islendik şertde geçmeginiň mümkinçiligini kesgitleýän izobara-izotermiki potensiallaryň bellibir şertde ulanylýan aýratyn potensial bölegidigini bellemek gerek.

Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň potensiallary erginlerde 1 mol/L konsentrasiýaly ergine, gaz görnüşli maddalar üçin 101325 Pa basyşa degişli edilýär. Olar diňe 1 atm we 25°C şerti üçin ulanylýar.



IX bap. ELEKTROHIMIKI PROSESLER

§ 9.1. Elektrod potensiallary

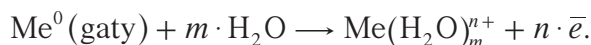
Elektrohimiki prosesler diýlip, elektrik togunyň peýda bolmagy bilen ýa-da onuň täsiri bilen geçýän himiki proseslere aýdylýar. Başgaça aýdylanda, himiki energiýanyň gönüden-göni elektrik energiýasyna öwürilmegine we onuň tersine bolan proseslere *elektrohimiki prosesler* diýilýär. Bu prosesler iki fazanyň bölünýän ýerinde, ýagny zaryadlanan bölejikleriň gatnaşmagynda metalyň we erginiň arasynda bolup geçýär.

Elektrohimiki prosesleriň amalyýetde ähmiýeti örän uludyr. Olar metallary almakda we arassalamakda, şeýle hem, metallary korroziýadan gorumak üçin örtülýän metallary çaymakda giňden ulanylýar. Mundan başga-da, elektrohimiki prosesler hemişelik elektrik toguny almagyň himiki çeşmeleri bolup durýarlar. Elektrohimiki öwürülmeler, adatça, galwaniki elementlerde geçirilýär. Olarda himiki energiýa oksidenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň netijesinde elektrik energiýasyna öwürülýär.

Ion geçirijiler (elektrolitler) bilen kontaktda (galtaşykda) ýerleşdirilen elektron geçirijilere (metallara) *elektrodlar* diýilýär.

Elektrod hökmünde gaty metallary (külke (poroşok), sim. plastinka, bölejik görnüşinde), suwuk metallary (simap, metallaryň gyzdyrylyp eredileni), dürli birleşmeleri (wolframýň karbidi, oksidler), metal dälleri (grafit, aýna-uglerod) we ýarym geçirijileri ulanmak bolýar.

Elektrohimiki prosesleriň tebigatyny düşünmek üçin, ýönekeý bir mysala ýüzleneliň. Eger-de arassa suwa batyrylan metal plastinkasy (elektrod) ýerleşdirilse, onda onuň daşky gatlagyndaky kristal gözenegiň kationlary suwuň polýar molekullary tarapyndan gurşalyp, gidratlaşýar. Bu bölünip çykýan energiýa, ionlary metaldan aýryp, suwuk faza geçirmäge ýeterlik bolýar. Netijede, kationlar suwuklyga geçip, metal plastinkasynda artykmaç elektronlar peýda bolýarlar, şeýlelikde, metal eräp başlaýar:

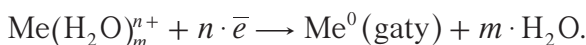


Bu ýerde Me – metal, m – gidratlaşma gatnaşýan suw molekullarynyň sany, $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m^{n+}$ – gidratlaşan metal kationy, n – kationlaryň her biriniň suwuk faza geçenlerinde metalda galdyrylan elektronlarynyň sany.

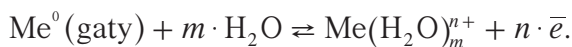
Prosesiň çuňlaşmagy bilen metal plastinkasynyň hem suwuk fazanyň arasyndaky zaryadlar ulalýar. Şeýlelikde, metalda ionlaryň artykmaçlyk etmegi bilen otrisatel zaryadlanyp, bir wagtyň özünde ergindäki kationlaryň suwuklygy položitel zaryadlanýar. Ýüze çykýan elektrostatiki çekişmeleri netijesinde ergine geçýän

kationlar metala tarap dartylýarlar. Şunlukda, olaryň köpüsi iki (plastina-ergin) fazanyň araçağında saklanýarlar. Metal-ergin sistemasynda ikileýin elektrik gatlagy peýda bolmagy netijesinde potensiallaryň tapawudy döreýär (9.1-nji a surat).

Elbetde, kationlaryň suwuklyga geçmegi kem-kemden azalýar. Olaryň metaldan ergine geçmegi bilen bilelikde garşylyklaýyn proses amala aşýar: kationlar elektrodda atomlara çenli gaýtarylýarlar:



Kationlaryň ergin-elektrod araçağında konsentrasiýasynyň artmagy göni reaksiýanyň tizliginiň peselmegine hem-de garşylyklaýyn reaksiýanyň tizliginiň bolsa, ýokarlanmagyna alyp barýar. Bu reaksiýalaryň tizlikleriniň deňleşmegi netijesinde, ahyry ergin bilen metal plastinkasynyň arasynda dinamiki deňagramlylyk peýda bolýar. Ony şeýle deňleme bilen aňlatmak bolar:

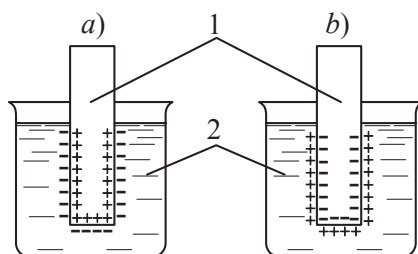


Şeýlelikde, metal-ergin, ýagny metal bilen ony gurşap alan suwuk fazanyň araçağında, deňagramlylyk ýagdaýynda döreýän potensiallaryň tapawudyna *elektrod potensialy* diýilýär. Häzirki wagta çenli elektrod potensiallarynyň absolýut ululygyny kesgitlemäge mümkinçilik berýän eksperimental usullar ýokdur. Şonuň üçin hem, elektrod reaksiýalaryna baha bermek üçin potensiallaryň otnositel ululygynda peýdalanylýar.

Potensiallaryň tapawudy dürli metallar üçin deň däl. Onuň ululygy metalyň kristal gözeneginiň ion baglanyşyklarynyň berkligi we olaryň gidratlaşmaga bolan ukyplyry bilen kesgitlenilýär. Şonuň üçin hem, elektrod potensialy metallaryň himiki işjeňliginiň ölçegi bolup hem hyzmat edip biler.

Işjeňligi pes metallar (mis, kümüş we ş.m.) bolsa, tersine, kationlary erginden kabul etmek bilen položitel zarýadlanýarlar. Şeýlelikde, metal bilen erginiň galtaşma araçağında potensiallaryň tapawudy döreýär. Ýöne, bu ýerde ergine geçen kationlarynyň hasabyna metal položitel, ergin otrisatel zarýadlanýar (9.1-nji b surat).

Bu dinamiki deňagramlylyk metalyň tebigatyna, ergindäki ionlaryň konsentrasiýasyna (mukdaryna), temperatura we basyşa bagly bolýar. Metallar suwda däl-de, öz duzlarynyň ergininde ýerleşdirilse, onda döreýän potensial suw ergininde ýüze çykýan potensialdan tapawutly bolýar. Le-Şateliýeniň düzgünine laýyklykda, deňagramlylyk çepe süýşýär. Erginde metal ionlaryň konsentrasiýasy näçe köp



9.1-nji surat. Ikileýin elektrik gatlagy
1 – metal plastinkasy; 2 – ergin

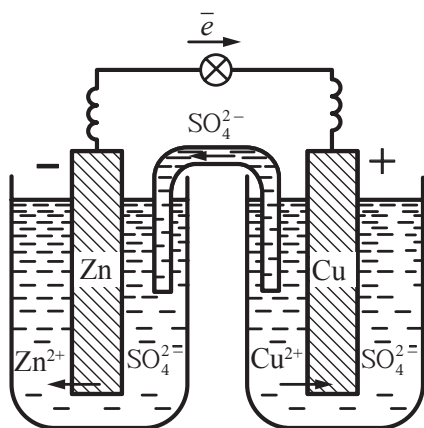
bolsa, şonça-da deňagramlylyk köp süýşer. Ionlary erginlere geçmäge has ukyply, işjeň metallar (sink, kadmiý we beýlekiler) bu ýagdaýda hem kationlaryny ergine goýbermek bilen otrisatel zarýadlanýarlar, ýagny arassa suwa garanda az derejede otrisatel zarýadlanmaklarynda galýarlar.

Haýsy hem bolsa bir usul bilen metaldaky elektronlary aýryp, peýda bolan deňagramlylygy saga süýşürmek bolar. Ol bolsa metal plastinkasynyň ondan beýläk hem eremegine getirer. Metal plastinkasyna elektronlar daşyndan berilse, onda erindäki ionlaryň metal plastinkasynyň ýüzine çökmegi başlar.

Elektrod potensialy metallaryň gaty fazasyndaky okislendirijilik-gaýtaryjylyk ukyplaryna baha berýär. Mundan başga-da, izolirlenen metal atomlarynyň (dürli şertlerde) okislendirme-gaýtarylma häsiýetlerini *ionlaşma potensialy* diýlip atlandyrylýan ululyk bilen hem häsiýetlendirilýär. Ionlaşma potensialy – munuň özi, izolirlenen erkin atomlardan, bir walentli elektronlary aýyrmak üçin sarp edilýän energiýadyr.

§ 9.2. Ýakobi-Danieliň galwaniki elementi

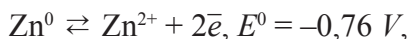
Eger-de gaýtaryjynyň okislenme prosesi hem-de okislendirijiniň gaýtarylma prosesi giňişlikde bölünse, onda elektrik toguny alsa bolýar. Şeýle ýagdaý-



9.2-nji surat. Ýakobi-Danieliň galwaniki elementiniň shemasy

da okislenme-gaýtarylma reaksiýalary elektrodlarda amala aşýar, himiki energiýa bolsa, gönüden-göni elektrik energiýasyna öwrülýär. Içinde okislenme-gaýtarylma reaksiýasynyň geçmeginiň hasabyna, elektrik toguny öndürüp bilýän abzala *galwaniki element* diýilýär.

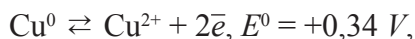
Iň ýönekeý we nusgawy galwaniki elementleriň biri *Ýakobi-Danieliň* elementidir. Ol, deňşlilikde, ZnSO_4 we CuSO_4 erginlerine batyrylan sink we mis elektrodларыndan (plastinkalaryndan) ybaratdyr. Erginli gaplar haýsy hem bolsa, bir elektrolit bilen doldurylan U-görnüşli turbajyk bilen birikdirilýär (9.2-nji surat). Sink plastinkasynyň ýüzünde ikitaraplaýyn



reaksiýanyň geçmegi netijesinde ikileýin elektrik gatlagy döräp, metalyň deňagramlylykly elektrod potensialy ýüze çykýar (elektrod reaksiýasyny ýönekeýleşdirmek üçin deňlemede ionlary gidratlaşdyrmaga gatnaşýan suwuň molekulasy

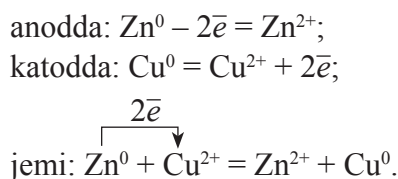
görkezilmeýär). Sink işjeň metal bolandygy sebäpli, erginiň konsentrasiýasyna baglylykda kationlaryň bellibir mukdaryny ergine goýberip, özi (elektronlarynyň artykmaçlygynyň hasabyna) otrisatel zarýadlanýar.

Mis elektrodynda hem, degişlilikde,



reaksiýanyň geçmegi bilen misiň deňagramlylykly elektrod potensialy ýüze çykýar. İşjeňligi pes metal bolany üçin mis öz kationlaryny ergine goýberip bilmeýär. Onuň tersine, ergindäki kationlaryň bellibir mukdary (konsentrasiýalaryna baglylykda) metala geçip, ony položitel zarýadlandyrýar.

Elektrodlar metalliki geçirijiniň kömegi bilen birikdirilende, sink elektrodynyň potensialy misiňkä görä has otrisatel bolany üçin elektronlar sinkden mise geçýärler. Şeýlelikde, elektrik togunyň akymy ýüze çykýar we sink elektrodyndaky deňagramlylyk bozulyp, sag tarapa süýşmek bilen goşmaça sink ionlary ergine geçýär. Bu proses bilen bilelikde, bir wagtda, mis elektrodyndaky reaksiýanyň deňagramlylygy çep tarapa süýşüp, mis ionlary Cu^{2+} gaýtarylýarlar. Netijede, daşky zynjyr arkaly birikdirilende, okislenme-gaýtarylma reaksiýasy geçip başlaýar, ýagny öz-özünden geçýän prosesler ýüze çykýar: sink elektrodynda (anodda*) elektronlaryň ýitirilmegi – sinkiň okislenip, ergine geçmegi; mis elektrodynda (katodda*) bolsa, elektronlaryň birikdirilmegi – mis ionlarynyň Cu^{2+} gaýtarylyp, bölünip çykmagy bolup geçýär:



Bu prosesler elektrodlaryň potensiallary deňleşýänçä ýa-da sink tutuş (misiň hemmesi metaldan bölünip çykyp) gutarýança dowam edýär.

Okislenme-gaýtarylma reaksiýasynyň hasabyna daşky zynjyr (metalliki geçiriji) boýunça sink elektrodyndan mis elektrodyňa elektrik togy döreýär, içki zynjyr (elektrolitli turbajyk) boýunça bolsa, SO_4^{2-} ionlary hereket edýärler. Sink plastinkasy kem-kemden ereýär, mis elektrodynda bolsa, mis metaly bölünip çykýar.

Galwaniki elementiň zynjyrynyň gurluşyny ýazmak üçin elektron we ion geçirijileriň arasyny dik çyzyk, erginleriň araçäginde bolsa, iki sany dik çyzyk bilen belgilenýär. Meselem, Ýakobi-Danieliň elementi şeýle ýazylýar:



* Elektrohimiýada okislenme reaksiýalaryna *anod prosesleri* diýlip, elektrodyň özüne bolsa, *anod* diýilýär, gaýtarylma reaksiýalaryna bolsa, *katod prosesleri* diýlip, elektrodyň özi *katod* diýlip atlandyrylýar.

§9.3. Galwaniki elementiň elektrik hereketlendiriji güýji

Galwaniki elementde bolup geçýän okislenme gaýtarylma reaksiýasy örän çylşyrymly proseslerdir. Ol elektrohimiiki stadiýalaryň (basgançaklaryň) hut özlerini (atomlaryň, ionlaryň ýa-da molekulalaryň elektrodlardaky öwrülişikleri), elektronlaryň geçirilmegi, ionlaryň geçirilmegini öz içine alýar. Bu stadiýalar öz aralarynda utgaşýarlar we şol bir tizlikde geçýärler: sinkiň wagt birliginde berýän elektronlarynyň sany, şol wagt aralygynda misiň ionlary tarapyndan kabul edilip alynýan elektronlaryň sanyna deňdir. Şonuň üçin hem, galwaniki elementde geçýän reaksiýanyň tizligi wagt birliginde zynjyr boýunça geçirilen elektrigiň mukdaryna, ýagny zynjyrdaky toguň güýjüne göni proporsionaldyr.

Galwaniki elementiň ýapyk zynjyrynda elektrodalaryň arasynda ýüze çykyan potensiallaryň maksimal tapawudyna onuň *elektrik hereketlendiriji güýji* (EHG) diýilýär. Onuň ululygy elementiň katodynyň we anodynyň deňagramlylykly potensiallarynyň (degişlilikde, φ_k we φ_a) tapawudyna E deňdir:

$$E = \varphi_k - \varphi_a.$$

Galwaniki elementiň daşky zynjyryndan geçýän tok peýdaly işi ýerine ýetirip biler. Faradeý kanuny boýunça 1 mol maddany elektrohimiiki usul bilen okislendirmek ýa-da gaýtarmak üçin erginden 96500 Cl (kulon) elektrik mukdaryny geçirmeli. Bu sana *Faradeý sany* diýilýär we F harpy bilen belgilenýär. Onda n mol maddany okislendirmek üçin $n \cdot F$ kulon elektrik mukdary gerek bolar. Şeýlelikde, galwaniki elementiň maksimal elektrik işini W aşakdaky deňleme arkaly aňlatmak bolar:

$$W_{\text{maks}} = n \cdot F \cdot E \quad \text{ýa-da} \quad W_{\text{maks}} = z \cdot F \cdot E,$$

bu ýerde E – galwaniki elementiň EHG, z – ionlaryň zarýady.

Görnüşi ýaly, elementiň iş ukyby onuň EHG-ne göni proporsionaldyr.

Termodinamiki nukdaýnazardan, temperatura we basyş hemişelik bolanda ($T, p = \text{const}$), reaksiýanyň maksimal peýdaly işi ters alamat bilen alnan Gibbs energiýasynyň üýtgemegine deňdir:

$$W_{\text{maks}} = -\Delta G.$$

Onda ýerine goýup, alarys:

$$-\Delta G = z \cdot F \cdot E.$$

Eger-de reaksiýa gatnaşýan maddalaryň konsentrasiýalary (has dogrusy, iş-jeňlikleri) bire deň bolsa, ýagny standart şertler berjaý edilse, elementiň EHG-si onuň *standart elektrik hereketlendiriji güýji* diýlip atlandyrylýar we E° bilen belgilenýär. Şunlukda, soňky deňleme aşakdaky görnüşe geler:

$$-\Delta G^0 = z \cdot F \cdot E^0.$$

Reaksiýanyň Gibbs energiýasynyň standart üýtgemeginiň onuň deňagramlylyk konstantasy K bilen

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K,$$

gatnaşyk arkaly baglanyşygynyň bardygyny hasaba alyp, standart EHG-niň galwaniki elementde geçýän reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy bilen baglanyşdyrýan deňlemäni alarys:

$$R \cdot T \cdot \ln K = z \cdot F \cdot E^0.$$

Umumy görnüşi

$$aA + bB = cC + dD,$$

bolan reaksiýanyň termodinamika nukdaýnazardan termodinamiki deňlemesi aşakdaky ýaly aňladylýar:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}.$$

Bu ýerde ΔG^0 – standart, ýagny reagentleriň işjeňlikleri (aktiwlikleri) bire deň ($a_C = a_D = a_A = a_B$) bolandaky izobar potensialy; R – uniwersal gaz hemişeligi.

ΔG -niň ýerine bahasyny goýup, alarys:

$$-n \cdot F \cdot E = -n \cdot F \cdot E^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b};$$

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}.$$

Bu aňlatma *Nernst deňlemesi* ýa-da *galwaniki elementiň esasy deňlemesi* diýilýär. Onuň kömegi bilen elementiň EHG-ni reagentleriň berlen işjeňlikleri üçin hasaplap bolýar.

Ýakobi-Danieliň galwaniki elementiniň EHG-ni kesgitlemek üçin Nernst deňlemesini ýazalyň:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}^0}}{a_{\text{Zn}^0} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}}.$$

Reaksiýa gatnaşýan arassa kristalliki maddalaryň işjeňligi hemişelik diýlip kabul edilýär. Onda:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}.$$

Temperatura 25 °C-ä deň bolanda, hemişelik sanlaryň bahalaryny goýup, alarys:

$$E = E^0 - 0,029 \cdot \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}.$$

Ionlaryň işjeňligi (aktiwligi) bire deň bolsa ($a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$), galwaniki elementiň EHG-si standart ululyga barabar bolýar ($E = E^0$). Galwaniki elementiň EHG-ni ölçemek üçin kompensasiýa usuly ulanylýar. Şunlukda, EHG-ni ölçemek üçin esas hökmünde hyzmat edýän elementiň üstünden geçýän toguň güýjüniň nola ýakyn bolma şerti ýerine ýetirilýär (adaty woltmetriň kömegi bilen elementiň EHG-i takyk ölçäp bolmaýar).

Elementiň EHG-ni ölçemeklik onda geçýän reaksiýalaryň termodinamiki parametrlerini kesgitlemek üçin örän amatly usuldyr.

§ 9.4. Standart elektrod potensialy. Normal wodorod elektrody

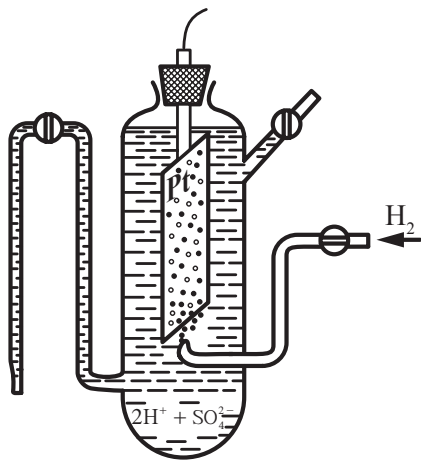
Belläp geçişimiz ýaly, standart şertlerde geçýän reaksiýalar üçin Gibbs energiýasynyň we elektrod potensialynyň arasyndaky baglanyşyk

$$-\Delta G^0 = n \cdot F \cdot E^0,$$

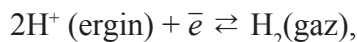
deňleme arkaly aňladylýar.

E^0 ululyga *standart elektrod (okislenme-gaýtarylma) potensialy* diýilýär. Erän maddalaryň standart elektrod potensialyny (ΔG^0 ýaly) konsentrasiýasy 1 mol/L bolan erginlere, gaz görnüşli maddalar üçin bolsa, 101325 Pa basyşa degişli edilýär. Standart temperatura hökmünde 25°C alynýar.

Aýratyn alnan elektrodalaryň potensiallarynyň absolýut ululygyny ölçäp bolmaýar. Eger-de haýsy hem bolsa bir deňeşdirmek üçin alnan elektrodyň potensialy şertleýin nola deň diýlip kabul edilse, onda beýleki elektrodalaryň potensiallarynyň oňnositel ululygyny tapmak bolar. Şonuň üçin hem, elektrod (okislenme-gaýtarylma) potensiallaryň bahasy, adatça,



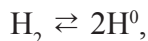
9.3-nji surat. Wodorod elektrody



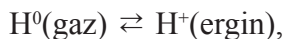
sistema görä alynýar. $\Delta G_{f, \text{H}^+ (\text{ergin})}^0 = 0$ we $\Delta G_{f, 298, \text{H}_2(\text{gaz})}^0 = 0$ bolýandygy sebäpli, bu sistemanyň standart potensialy (ΔG^0 ýaly) $E_{298}^0 = 0$. Bu sistema *wodorod elektrody* diýlip atlandyrylýar.

Wodorod elektrody ýumşak öýjükli platinanyň ýukajyk gatlagy (elektrodyň üst-ýüzüni ulaltmak üçin) örtülen we kükürt kislotasynyň (H^+ -ionlarynyň işjeňligi bire deň bolan) suw erginine çümdürilen platina plastinkasyndan

ybaratdyr (9.3-nji surat). Kükürt kislotasynyň ergininiň üstünden atmosfera basyş 101,375 kPa astynda wodorod gazy goýberilýär. Gaz görnüşli wodorodyň platina tarapyndan adsorbirlenen (siňdirilen) bölegi atomar ýagdaýa geçýär, şonuň üçin hem, platinanyň üst-ýüz gatlagynda



deňagramlylyk durnuklaşýar, platinadaky *wodorod atomy bilen* kükürt kislotasynyň erginindäki ionlaryň araçäginde bolsa, –



dinamiki deňagramlylyk aralaşýar.

Netijede, adsorbirlenen wodorod okislenip ergine geçýär, şol bir wagtda ergindäki wodorod ionlary metalda zarýadsyzlanýar.

Bu prosesin jemini aşakdaky deňleme arkaly görkezmek bolar:



Şeýlelikde, wodorod elektrodynda ýokarky deňagramlylykly reaksiýanyň geçmegi bilen potensiallaryň tapawudy döreýär. Bu potensialyň ululygy hemme temperaturada nola deň diýlip kabul edilýär. Umuman, bu elektrodyň potensialynyň wodorod ionlarynyň işjeňliligine baglylygy Nernstiň deňlemesi arkaly aňladylýar:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+}$$

$\varphi^0 = 0$ standart wodorod potensialy, onda

$$\varphi = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+}.$$

Wodorod şkalasynda elektrod potensialyny kesgitlemek üçin iki elektroddan (ýarym elementden): özünde, ýagny 1000 g suwda 1 mol metal ionyny saklaýan düzly erginine, şol iony saklaýan metal plastinkasy batyrylan elektroddan we normal wodorod elektrodyndan ybarat bolan galwaniki element düzülýär. Şondan soň, onuň elektrik hereketlendiriji güýjüni (EHG) ölçemek bolýar. 25 °C temperaturada ölçenen şol hereket EHG berlen metalyň *standart elektrod potensialy* E° diýlip at berilýär.

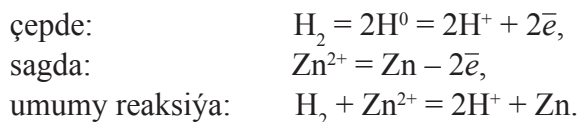
Galwaniki zynjyr görkezilende, kabul edilen düzgün boýunça, wodorod elektrody çep tarapda, potensialy ölçenilmeli elektrod bolsa, sag tarapda ýazylýar. Mysal üçin, sink elektrodyň potensialy ölçenilmeli bolsa, düzülen galwaniki elementiň gurluşy aşakdaky ýaly ýazylýar:



Elementin EHG-i sag we çep elektrodларыň potensiallarynyň tapawudyna deňdir.

Çepdäki, wodorod elektrodyň potensialy şertleýin nola deň ($\varphi_2 = 0$) diýlip kabul edilendigi üçin, elementň ölçenilen EHG-niň sag elektrody potensialyna deň bolar. Şeýlelikde, çepinde – normal wodorod elektrody, sagynda bolsa, – öwrenilýän elektrodan ybarat bolan elektrohimiiki sistemanyň EHG-si wodorod şkalasynda berlen elektrodyň potensialyna deň bolar. Galwaniki elementň EHG-sini we deňişlilikde, elektrod potensialyny iş ýüzünde kompensasiýa usuly arkaly ölçäp ýa-da Gibbs energiýasynyň belli kesgitli bahasy bilen termodinamika taýdan hasaplap bolýar.

Düzgün boýunça çep elektrodta okislenme, sagky elektrodta – gaýtarylma reaksiýalaryny ýazmak kabul edilýär.



Elementň standart EHG-si:

$$E^0 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}^0}^0.$$

9.1-nji tablisa

**Suw erginlerindäki käbir okislenme-gaýtarylma sistemalarynyň – metal
we gaz elektrodларыň standart potensiallary E_{298}^0**

Elektrod	E_{298}^0	Elektrod	E_{298}^0
$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,05	$\text{Cu}^+ + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,34
$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,92	$\text{O}_2 + 4\bar{e} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$	+0,40
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,87	$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,71	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,36	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,80
$\text{H}_2 + 2\bar{e} = 2\text{H}^-$	-2,25	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,85
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,66	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	+0,99
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,18	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+1,07
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,76	$\text{Pt}^2 + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,19
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,44	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,40	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,50
$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,25	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,14	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,68
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,13	$\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}$	+1,69
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	-0,00	$\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}$	+2,87

Normal wodorod elektrodynyň potensialynyň nola deň ($\varphi_{\text{H}^+/\text{H}^0}^0 = 0$) bolandygy üçin:

$$E^0 = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}^0}^0.$$

Sinkiň standart potensialyny 9.1-nji tablisadan alýarys,

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}.$$

Reaksiýanyň öz-özünden geçip bilmeginiň mümkinçiligini termodinamikada izobar potensialynyň (Gibbs energiýasynyň) ululygy bilen kesgitlenilýär. Şunlukda, üç ýagdaý bolup bilýär:

- a) $\Delta G > 0$ reaksiýa berlen şertlerde öz-özünden geçmeýär;
- b) $\Delta G < 0$ reaksiýa öz-özünden geçýär;
- ç) $\Delta G = 0$ reaksiýa deňagramlylyk ýagdaýynda saklanýar.

Onda berlen reaksiýa üçin, Gibbs standart energiýasynyň

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E^0 = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,763) = 147259 \text{ J}$$

položitel bahasy reaksiýa gatnaşýan reagentleriň işjeňligi bire deň bolanda, onuň çepden saga öz-özünden geçip bilmeyändigini aňladýar. Hakykatdan hem, wodorod işjeňligi boýunça sink ionlaryny erginden gysyp çykaryp bilmeýär.

Elektrod potensialynyň ionlaryň işjeňligini, baglylygyny Nernst deňlemesi boýunça aňladyp bolar:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_+,$$

bu ýerde a_+ – kationlaryň işjeňliligi (aktiwligi), φ^0 – elektrodyň standart potensialy. Gowşak erginler üçin ionlaryň işjeňliligini olaryň konsentrasiýalary bilen çalşyryp, elektrod potensialyny hasaplamak bolar:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c_+,$$

ýöne erginiň konsentrasiýasy c_+ ulaldygyça hasaplamalaryň takyklygy peselýär.

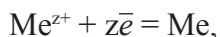
Köpsanly okislenme-gaýtarylma sistemalarynyň normal elektrod potensialary himiki maglumat kitapçalarynda berilýär. Olardan käbiriniň – metal we gaz elektrodларыnyň standart potensiallary 9.1-nji tablisada getirildi. Onda metallaryň standart potensiallary (wodorod şkalasynda) görkezildi. Şol bir wagtyň özünde bu tablista metallaryň işjeňlilik hatary bolup hem hyzmat edýär we metal atomlarynyň gaýtarma we metal ionlarynyň okislendirme ukyplaryny görkezýär.

Metalyň standart elektrod potensialynyň bahasy näçe otrisatel boldugyça, şonça hem ol güýçli gaýtaryjydyr. Meselem, tablisanyň başynda ýerleşýän metallaryň

(Li, K, Ca, Na we başg.) uly otrisatel bahasy bolany üçin, olar güýçli gaýtaryjylara değışlidirler.

Eger-de metalyň standart potensialy uly položitel baha eýe bolsa, onda onuň ionlary örän güýçli okislendirijidir. Tablisadan görnüşi ýaly, altynyň, platinanyň, palladiniň ionlary güýçli okislendirijilere değışlidir.

Metallaryň dartgynlyklarynyň hatary. Eger-de standart elektrod potensiallaryň tutuş hataryndan diňe



umumy deňlemä laýyk gelýän elektrod prosesleri alsak, onda metallaryň naprýaženiýeleriniň (dartgynlyklarynyň) elektrohimiği hataryny alarys. Metallary özüleriniň standart elektrod potensiallarynyň E° algebraik bahalarynyň artmagynyň tertibinde goýlan hatara, *metallaryň naprýaženiýeleriniň elektrohimiği hatary* diýlip at berilýär. Bu hatarda metallardan başga wodorod hem ýerleşdirilýär, bu bolsa, haýsy metalyň wodorody kislotalaryň suw ergininden gysyp çykarmaga ukyplydygyny görmäge mümkinçilik berýär.

Metallaryň naprýaženiýeleriniň elektrohimiği hatary olaryň himiki häsiýetlerini häsiýetlendirýär:

1. Metallaryň otrisatel elektrod potensiallary näçe kiçi bolsa, şonça-da onuň gaýtaryjylyk ukyby ýokary bolýar.

2. Metallaryň her biri naprýaženiýesiniň elektrohimiği hatarynda özünden yzda gelýän metaly, onuň ergininden gysyp çykarýar (gaýtarýar).

3. Otrisatel standart elektrod potensiallary bar bolan metallaryň ählisi ýa-da metallaryň elektrohimiği hatarynda magniý bilen wodorodyň arasynda durýanlary, wodorody kislota erginlerden gysyp çykarýarlar. Ýöne, görkezilen metallaryň hatary we özülerini alyp barylary, metallaryň duzlarynyň suwdaky erginlerine hem-de otagdaky temperatura baglydygyny belläp geçmek gerek.

§ 9.5. Elektrik togunyň himiki çeşmeleri

Belläp geçişimiz ýaly, himiki okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň energiýasyny elektrik energiýasyna öwürýän abzallara *galwaniki elementler* ýa-da elektrik energiýasynyň himiki çeşmeleri (EEHÇ) diýilýär. Galwaniki elementlerde hadysa öwrülişiksiz bolýar, ýagny olary täzeden zarýadlandyryp bolmaýar. Öwrülişikli geçýän EEHÇ-ne bolsa, *akkumulýatorlar* diýilýär. Olary gaýtadan zarýadlandyryp hem-de köp gezek ulanyp bolýar (9.9-njy paragrafa seret).

Himiki energiýany gönüden-göni elektrik energiýa öwürme meselesi – ylmyň we tehnikanyň wajyp meseleleriniň biri bolup durýar. Häzirki döwürde ýangyjyň ýanmagynyň okislenme-gaýtarylma reaksiýalaryny *ýangyç elementler* diýlip at-

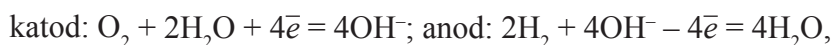
landyrylýan abzallarda ulanmak boýunça ylmy barlag işleri giňden alnyp barylýar. Okislenýän maddalar hökmünde adaty ýangyjy: kömür, koks, tebigy hem-de emeli taýýarlanan gazlar, okislendiriji bolup: kislorod ýa-da howa ulanylyp bilner.

Ýangyç elementlerinde, adaty galvaniki elementlerdäki ýaly, gaýtaryjy we okislendiriji berilýän elektrodalaryň arasy ion-geçiriji elektrolit (kislota we aşgar, gyzdrylyp eredilen duzlar we beýlekiler) arkaly bölünýär. Gaz görnüşli önümler ulanylanda, adatça, elektrodlar içi boş öýjükli turbajyklardan we plastinalardan ýasalýar. Elektrik toguny emele getiriji proses elektrodyň elektrolit bilen galtaşma araçäginde amala aşýar.

Ýangyç elementiniň işleýiş ýagdaýyna, aşgarly wodorod-kislorod elementine (9.4-nji surat) garap geçeliň. Bu ýagdaýda

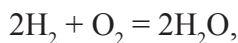


okislenme gaýtarylma reaksiýasy ulanylýar. Bu reaksiýa katoda geçýän elektronlaryň birikdirilmeginden, kislorodyň gaýtarylmagyndan; anodda bolup geçýän elektronlaryň ýitirilmesinden, wodorodyň okislenmeginden ybarat bolup,



aralyk stadiýalaryň üsti bilen amala aşýar.

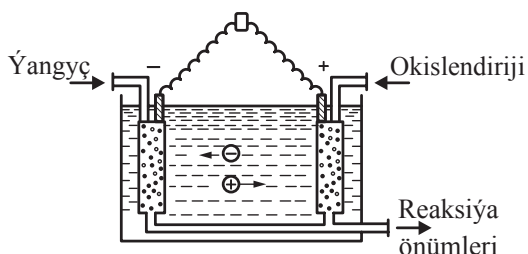
Anodda ýüze çykýan elektronlar elementiň daşky zynjyry boýunça katoda geçýärler, OH^- -ionlary bolsa, elektrolitiň içinde katoddan anoda tarap süýşýärler. Netijede, suwuň emele gelmegiň reaksiýasy



geçýär we onuň energiýasy berlen ýagdaýda ýylylyk görnüşinde bölünip çykman, eýsem, gönüden-göni elektrik energiýasyna öwrülýär.

Ýangyç elementleriniň netijeli işlemekleri üçin, elektrodyň üst-ýüzüne çaymak arkaly katalizatorlar ulanylýar. Wodorod elektrody üçin katalizator hökmünde platina toparynyň metallary (aýratyn hem palladiý) hyzmat edýär, kislorod elektrody üçin, Co hem-de Al ýa-da Fe, Mn we Ag elementlerinden ybarat garyşyk katalizatorlar ulanylýar.

Ýangyjyň ulanylyşynyň ýokary koeffisiýenti, üznüksiz işlemegi we beýleki artykmaçlyklary ýangyç elementleriniň, eýýäm, Ýeriň emeli hemralarynda we kosmiki gämilerde, şeýle hem, harby maksatlar üçin peýdalanylmagyna ýol açdy.



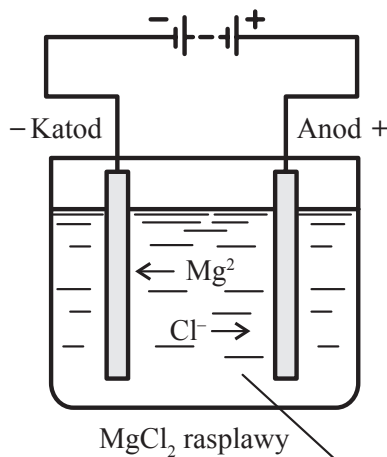
9.4-nji surat. Ýangyç elementiniň çyzgysy

Olaryň ulaglarda we ş.m. içinden otlanyňan hereketlendirijileriň ýerine ulanylmagy örän gyzyklanarlydyr.

Galwaniki elementleriň, akumulýatorlaryň halk hojalygynda, tehnikada ähmiýeti uludyr. Olar telewizor, radio, telefon, transport we beýleki serişdelerde giňden ulanylýarlar.

§ 9.6. Elektroliz

Hemişelik elektrik togunyň täsiri astynda iki elektroddan hem-de erginden (rasplawdan) durýan elektrohimiiki sistemada bolup geçýän okislenme-gaýtarylma hadysalaryň jemine *elektroliz* diýilýär. Elektrolizde elektrik energiýasy himiki energiýa öwürülýär. Bu hadysalar elektrodlarda geçýärler. Erginden elektrik togy geçirilende, ondaky položitel zarýadly ionlar katoda, otrisatel zarýadly ionlar anoda tarap hereketlenýärler.



9.5-nji surat. MgCl_2 rasplawynyň elektrolizi

Ergin hökmünde suw erginleri ýa-da duzlaryň we metallaryň ýokary temperaturalarda gyzdyrylyp alnan erginleri, ýagny maddalaryň rasplawlary hyzmat edýärler. Meselem, MgCl_2 duzynyň rasplawynyň elektrolizine seredeliň. Bu erginde elektrik toguny geçiriji bolup Mg^{2+} we Cl^- ionlary hyzmat edýärler. Eger-de elektrolitik gapdaky rasplawa iki sany grafit elektrody ýerleşdirilip, olaryň biri daşky hemişelik elektrik togunyň çeşmesiniň položitel polýusyna, beýlekisini bolsa otrisatel polýusyna birikdirilse, onda rasplawdan elektrik togy geçip başlaýar. Şeýlelikde, položitel elektroda – anod, otrisatel elektroda – katod diýilýär

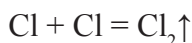
(hemişelik toguň himiki çeşmeleri bolan galwaniki elementlerde tersine atlandyrylýar). Rasplawdaky položitel zarýadly ionlar (Mg^{2+} kationlary) katoda, otrisatel zarýadly ionlar (Cl^- anionlary) bolsa, anoda tarap hereket edýärler (9.5-nji surat). Katod tok çeşmesiniň otrisatel polýusyna birikdirilendigi sebäpli, onda gaýtarylma prosesi bolup geçýär. Ona daşky elektrik toguň çeşmesinden gelýän elektronlaryň hasabyna Mg^{2+} -ionlary magniniň metal görnüşine çenli gaýtarylýar:



Şol bir wagtyň özünde anodda, ol položitel polýusa birleşdirilendigi sebäpli, okislenme prosesi amala aşýar, ýagny onda hlor-ionlary Cl^- hlor Cl^0 atomlaryna çenli okislenýärler:

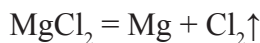


Hlor atomlary öz gezeginde, iki-ikiden birleşip,



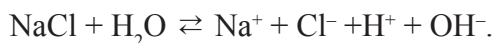
hlor molekulasyny emele getirýärler we gaz görnüşinde erginden çykýarlar.

Netijede, magniý hloridiniň rasplawynyň elektrolizini aşakdaky okislenme-gaýtarylma reaksiýasy arkaly aňladylyp bilner:



Bu duzuň rasplawynda kationlaryň we anionlaryň hersiniň diňe bir görnüşini bolany üçin, görşümiz ýaly, onuň elektroliz reaksiýasy ýönekeý ekeni.

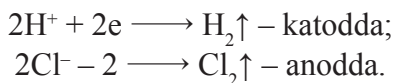
Ýöne, bu hadysa öz erkine däl-de, daşarky elektrik togunyň güýjüniň täsiri astynda mejbury ýagdaýda bolup geçýär. Eger-de ergin hökmünde maddalaryň suw erginleri ulanylanda, ýagny erginde ionlaryň birnäçe görnüşleri bar bolsa, onda elektroliziň gurluşy çylşyrymlaşýar. Duzlaryň suw erginlerinde olaryň hususy kationlaryndan we anionlaryndan başga, suwuň az mukdarda bolan ýagdaýynda dissosirlenmegi $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, netijesinde, H^+ we OH^- ionlary erkin ýagdaýda bolýarlar. Bu ýagdaýda, daşardan elektrik togy berlende, haýsy maddanyň gaýtaryljakdygy ýa-da okislendiriljekdigi olaryň elektrod potensiallarynyň ululygy bilen kesgitlenýär. Katodda iň uly elektrod potensialy bolan elektrohimiýa sistemanyň okislenen görnüşini gaýtarylýar, anodda bolsa, iň kiçi elektrod potensialy bolan sistemanyň gaýtarylýan görnüşini okislenýär. Meselem, $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ergininiň elektrolizine seredeliň. Erginde aşakdaky ýaly ionlar bardyr:



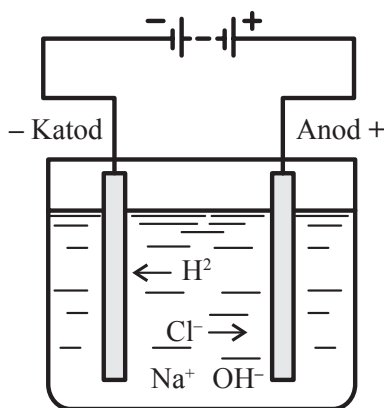
Ol ionlaryň elektrod potensiallary:

$$\begin{array}{ll} E_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ V}; & E_{2\text{H}^+/\text{H}} = 0,00 \text{ V}; \\ E_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = +1,358 \text{ V} & \text{we} \quad E_{4\text{OH}^-/\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}} = +1,229 \text{ V}. \end{array}$$

Görşümiz ýaly, $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{Na}^+/\text{Na}}$, şonuň üçin hem, katodda H^+ ionlary gaýtarylýar. Ýöne, bu ýerde $E_{4\text{OH}^-/\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}} < E_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}$, şeýle-de bolsa, anodda OH^- ionlary däl-de, eýsem, hlor-ionlary Cl^- okislenýärler. Ol aşa dartgynlaşma diýilýän anomal ýagdaý bilen düşündirilýär. Netijede, $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ergini aşakdaky ýaly elektrolizlenýär (9.6-njy surat):



Erginde Na^+ we OH^- ionlary galýarlar we netijede, NaOH ergini alynýar. H_2 we Cl_2 bolsa, gaz görnüşinde bölünip çykýarlar.

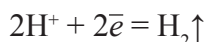


9.6-njy surat. Nahar duzunyň NaCl suw ergininiň elektrolizi

Katod prosesleri. Suw erginleriniň elektroliz prosesi geçirilende, katod giňişligine metal kationlary bilen birwagtda wodorod ionlary H^+ hem barýarlar. Olaryň arasynda katoddan elektronlary almak, ýagny gaýtarylmak üçin özboluşly bäsdeşlik döreýär. Kationlaryň zarýadsyzlanma yzygiderliligini metallaryň işjeňlilik hataryndan (9.1-nji tablisadan) kesgitlemek mümkindir. Mälim bolşy ýaly, katodda ilki bilen has güýçli okslendiriji gaýtarylmaly. Başgaça aýdylanda, položitel potensialy has uly bolan elektrohimiiki reaksiýa geçmeli. Şunuň esasynda, elektrolitleriň suw erginleriniň

elektroliz proseslerinde, kationlar öz gaýtaryp bilijilik ukyplary boýunça üç topara bölünýärler:

1) normal wodorod elektrodynyň potensialyndan has ýokary otrisatel potensialy bolan metallaryň kationlary. Olara işjeňlilik hatarynyň başyndaky (alýuminiýä çenli) metallaryň kationlary degişlidir. Suw ergininde bu ionlar zarýadsyzlanmaýarlar, çünki katodda wodorod bölünip çykýar:



Ýokarda getiren mysalymyz muňa şaýatlyk edýär.

Şeýle işjeň metallary elektroliz usuly arkaly almak üçin, olaryň duzlarynyň gyzdyrylyp eredilen erginleri (rasplawlary) ulanylýar;

2) wodorod elektrodynyň potensialyndan has uly položitel potensialy bolan ionlar. Bulara işjeňlilik hatarynyň ahyrynda ýerleşen metallaryň (misiň, kümşüň, altynyň, platinanyň) ionlary degişlidir. Suw erginleri elektrolizlenenlerinde ilkinji nobatda şol ionlar zarýadsyzlanýarlar, wodorod ionlary elektrod reaksiýasyna gatnaşmaýarlar;

3) normal wodorod elektrodynyň potensialy bilen deňräk potensialy bolan metallaryň kationlary. Bulara işjeňlilik hatarynyň ortasynda ýerleşen metallaryň (galaýynyň, gurşunyň, nikeliň, kobaltyň, sinkiň, kadminiň) ionlary degişlidir. Bu metallaryň we wodorodyň standart potensiallary deňeşdirilende, katodda ilki bilen metal ionlary gaýtarylar diýip, netije çykaryp bolar.

Suw erginleriniň elektrolizinde katod proseslerine garalyp geçilende, wodorod ionlarynyň gaýtarylma prosesiniň potensialynyň ululygyna üns bermeli. Bu potensial wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyna bagly bolup durýar:

$$\varphi = -\frac{R \cdot T}{F} \cdot \text{pH}$$

we neýtral erginlerde ($\text{pH}=7$) $E=-0,059 \cdot 7=-0,41$ V baha deň bolýar. Şonuň üçin, eger-de elektrolitiň kationy metal bolup, onuň elektrod potensialy $-0,41$ V-dan has položitel bolsa, onda şeýle elektrolitiň neýtral ergininden metal bölünip çykar. Şeýle metallar işjeňlik hatarynda wodorodyň golaýynda (takmynan, galaýydan başlanýar) we ondan soň ýerleşýärler. Tersine, eger-de elektrolitiň kationy elektrod potensialy $-0,41$ V-dan has otrisatel bolan metal bolsa, onda metal gaýtarylman, eýsem, wodorod bölünip çykar. Şeýle metallara metallaryň işjeňlilik hatarynyň başynda, takmynan, titana çenli ýerleşýän metallar degişlidir. Metalyň potensialy $-0,41$ V-a golaý bolsa (elektrohimiki hataryň orta bölegindäki metallar – Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), onda erginiň konsentrasiýasyna we elektroliziň şertlerine* baglylykda hem metalyň gaýtarylmagy, hem wodorodyň bölünip çykmagy mümkin; metalyň we wodorodyň bilelikde bölünip çykýan halatlary hem seýrek däl.

Emma, köplenç, elektroliz üçin ulanylýan erginlerde wodorod ionlarynyň işjeňligi bire deň bolmaýar. Erginiň pH-ynyň ulalmagy wodorod elektrodynyň has otrisatel baha eýe bolmagyna getirýär. Mysal üçin, pH-y 5-e deň bolan suw ergininde wodorod elektrodynyň potensialy, takmynan, $-0,3$ V-a çenli peselip, galaýynyň, gurşunyň, kobaltyň we nikeliň standart potensiallaryndan hem aşak düşýär. Ondan başga-da, wodorodyň katodda gaýtarylmagy metal ionlarynyň zarýadsyzlanmagyna garanda uly, aşa dartgynlylyk bilen geçýär.

Netijede, katodda birwagtda metal kationlary we wodorod ionlary H^+ gaýtarylýarlar. Sistemadan geçirilýän elektrik mukdarynyň jemi, degişlilikde, wodorodyň we metalyň bölünip çykmagyna sarp edilýär.

Haýsy-da bolsa, bir maddanyň elektrohimiki öwrülişigine sarp edilýän elektrik mukdarynyň % hasabyndaky bölegine berlen maddanyň tok boýunça çykymy B_m diýilýär:

$$B_m = \frac{Q_m}{Q} \cdot 100\%,$$

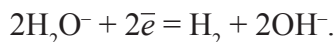
bu ýerde Q_m – maddanyň elektrohimiki öwrülişigine sarp edilýän elektrik mukdary, Q – erginden geçen elektrik mukdarynyň umumy mukdary.

Toguň dykyzlygy artdygyça, wodorodyň aşa dartgynlylygy ulalýar. Ol bolsa, metalyň tok boýunça çykymyny köpeldip, wodorodyňkyny peseldýär. Wodorodyň aşa dartgynlylygynyň uly bolmagynyň hasabyna marganesi, sinki, hromy, demri, nikeli we beýleki metallary suw erginlerden we elektroliz arkaly çykaryp bolýar.

Wodorodyň turşy erginlerden elektrohimiki bölünip çykmagy wodorod ionlarynyň zarýadsyzlanmagynyň netijesinde bolup geçýär. Eger-de neýtral ýa-da aş-

* Elektroliziň wajyp şertlerine toguň dykyzlygy, temperatura we erginiň düzümi degişli bolup durýar. *Toguň dykyzlygy* diýlip, tok güýjüniň elektrodyň işçi meýdanyna bolan gatnaşygyna aýdylýar.

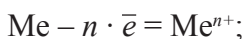
gar sreda (gurşaw) bolan halatlarynda ol suwuň elektrohimiiki gaýtarylmagynyň netijesidir:



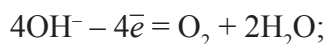
Şeýlelikde, suw erginleriniň elektrolizinde katod prosesiniň tebigaty, ilkinji nobatda, degişli metalyň işjeňlilik hataryndaky orny bilen kesgitlenilýär. Kä halatlarda erginiň *pH*-ynyň, metal ionlarynyň konsentrasiýasynyň we elektroliziň beýleki şertleriniň ähmiýeti uludyr.

Anod prosesleri. Anodda gaýtaryjylaryň öz elektronlaryny bermegi bilen okislenme reaksiýasy geçýär. Şonuň üçin hem, anod reaksiýasyna ilkinji bolup, has güýçli gaýtaryjylar girmelidirler. Suw erginleriniň elektrolizinde, anodda birnäçe reaksiýa geçip biler:

a) anod metalynyň okislenmegi:



b) gidroksid ionynyň okislenmegi:



ç) ergindäki beýleki gaýtaryjylaryň okislenmegi.

Elektroliz prosesinde elektrodларыň taýýarlanan materiallary, aýratyn hem anod elektrodynyň ähmiýeti örän uludyr.

Elektroliz prosesinde anodyň materialynyň okislenýändigini üçin *inert anodly* hem-de *işjeň anodly elektrolizler* bolup bilýär.

Anod hökmünde ulanylýan metalyň potensialy has položitel bolsa, onda ol eremeýär. Şonuň üçin hem, materialy elektroliziň dowamynda okislenmä sezewar bolmaýan şeýle elektrodlara *inert anod* ýa-da *eremeýän anod* diýilýär. Platina, grafit ýaly materiallar inert bolýar ýa-da olaryň özlери elektroliz wagtynda okislenmeýärler, diňe elektrolitiň komponentleri okislenýärler we olar eremeýän anod hökmünde elektrolizde ulanylýar.

Inert elektrodlar bilen gyzdyrylyp eredilen duzlaryň (splawlaryň) elektrolizinde katodda elmydama metal atomlarynyň kationlary gaýtarylýar, anodda bolsa, anionlar okislenýär. Meselem, gyzydrylyp eredilen natriý hloridiniň elektrolizi netijesinde katodda metallik natriý, anodda bolsa gaz görnüşindäki hlor bölünip çykar.

Inert elektrodlar bilen suwly erginleriň elektrolizinde ondaky bar bolan kationlar we anionlardan başga-da, elektrohimiiki reaksiýalara suw hem gatnaşyp biler. Katod prosesinde haýsy bölejikleri gatnaşýandygyny bilmek üçin, erginde bar bolan ionlaryň elektrod potensiallarynyň bahasyny bilmeli. Munuň üçin bolsa, standart elektrod potensiallarynyň hataryny peýdalanmak has amatlydyr.

Eger-de anod hökmünde ulanylýan metalyň potentsialy gidroksid OH^- ionlary we ergindäki beýleki ionlaryň potentsiallaryndan has otrisatel baha eýe bolsa, onda, ilkinji nobatda, metalyň özi okislenip, ergin ýagdaýa geçýär. Materialy elektroliziň dowamynda okislenýän şeýle elektrodlara *işjeň anod* ýa-da *ereýän anod* diýilýär. Eger-de misden, sinkden, nikelden, demirden we ş.m. taýýarlanan bolsa, onda elektroliz prosesinde, anodyň materialynyň okislenmegi mümkin (ereýän anod bilen elektroliz).

Eger-de metalyň potentsialy beýleki elektrod reaksiýalarynyň potentsiallaryna deňräk bolsa, onda metalyň eremegi bilen bir wagtda başga anod prosesleri bolup geçýär. Mysal üçin, OH^- ionlarynyň zarýadsyzlanmagy şonuň ýaly prosese degişlidir. Şular ýaly ýagdaýda ereýän anod bilen iş salşylýar, ýöne bolup geçýän beýleki okislenme reaksiýalary hem hasaba alynýar.

Işjeň anodyň gatnaşmagyndaky elektrolizde bäsleşýän okislenme prosesleriniň sany üçe ýetýär: suwuň kislorodyň bölünip çykmagy bilen elektrohimiiki okislenmegi, anionyň zarýadsyzlanmagy (ýagny onuň okislenmegi) we anod metalyň elektrohimiiki okislenmegi (oňa metalyň *anodlaýyn eremesi* diýilýär). Bu mümkin bolan proseslerden haýsysy energetika taýdan amatly bolsa, şol geçýär. Eger-de anodyň metaly standart potentsiallaryň hatarynda beýleki elektrohimiiki sistemalar-dan öňde ýerleşýän bolsa, onda metalyň anodlaýyn eremegi bolup geçýär. Başgaça bolanda, kislorod bölünip çykýar ýa-da anion zarýadsyzlanýar.

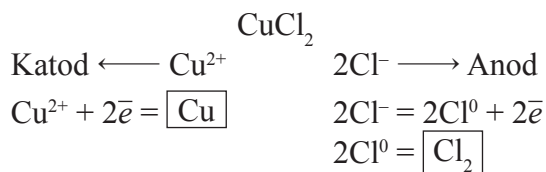
Aşgarlaryň, kislorodly kislotalaryň we olaryň duzlarynyň suwly erginleriniň elektrolizinde anodda OH^- ionlary okislenip, kislorod bölünip çykýar. Kislorodly anionlaryň (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-) okislenmäge ukyby örän gowşak bolany üçin, olar uly potentsiallarda okislenip bilerler.

Kislorodsyz kislotalaryň we olaryň duzlarynyň suw erginleriniň elektrolizinde, anodda anionlar zarýadsyzlanýarlar. Meselem, HI, HBr, HCl we olaryň duzlarynyň erginleri gidrolizlenende, kislorod bölünip çykma reaksiýasynyň potentsialy galoid ionlarynyňkydan has otrisatel bolmagyna garamazdan, onuň aşa dartgynlylygynyň ululygy sebäpli, anoda degişli galogen bölünip çykýar. Emma floruň uly položitel potentsialynyň bolandygy üçin, ol suw ergininden bölünip çykmaýar. Ony arassa görnüşde almak üçin, floridleriň splawlaryny (gyzdyrylyp eredilen erginlerini) elektrolizleýärler.

Suw erginleriniň nusgawy ýagdaýlaryna seredip geçeliň.

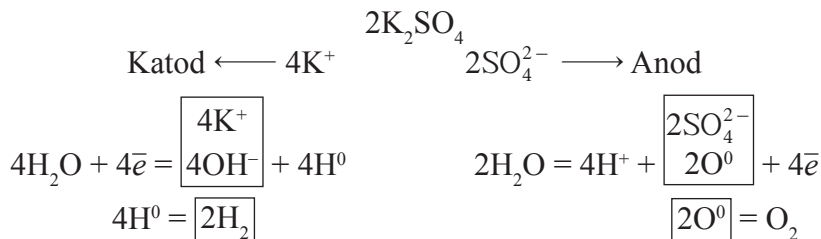
CuCl_2 *ergininiň inert anod arkaly elektrolizi*. Mis işjeňlilik hatarynda wodoroddan soň ýerleşýär: şonuň üçin hem, katodda Cu^{2+} ionlarynyň zarýadsyzlanmagy we metalliki misiň bölünip çykmagy bolup geçer, anodda bolsa, hlorid-ionlary zarýadsyzlanarlar.

Mis (III) hlوريدiniň ergininiň elektroliziniň gurluşy:



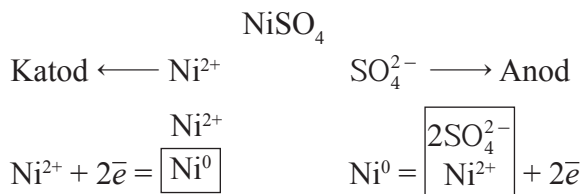
K_2SO_4 ergininiň inert anod kömegi bilen elektrolizlenmegi*. Kaliý metallaryň standart elektrod potensiallarynyň hatarynda wodoroddan has öňde ýerleşýändigini sebäpli, katodda wodorodyň bölünip çykmagy we OH^- -ionlarynyň toplanmagy bolup geçer. Anodda bolsa, kislorodyň bölünip çykmagy hem-de H^+ ionlarynyň toplanmagy amala aşar. Şol bir wagtda katod giňişligine K^+ -ionlary gelerler, anod giňişligine bolsa, SO_4^{2-} -ionlary barar. Şeýlelikde, ergin onuň ähli ýerinde elektroneýtrallygyna galar. Ýöne, katod giňişliginde aşgar, anod giňişliginde-de kislota ýygananar.

Kaliý sulfatynyň ergininiň elektroliziniň gurluşy:



NiSO_4 ergininiň işjeň nikel anody arkaly elektrolizi. Nikeliň standart potensialynyň ($-0,250 \text{ V}$) bahasy wodorodyň neýtral sredadaky $-0,41 \text{ V}$ bahasyndan biraz uly. Şonuň üçin hem, NiSO_4 -üň neýtral ergini elektrolizlenende katodda, esasan, Ni^{2+} ionlarynyň zaryadsyzlandyrylmagy we metalyň bölünip çykmagy bolup geçýär. Anodda bolsa, garşylyklaýyn proses: metalyň okislenmegi bolup geçýär, çünki nikeliň potensialy suwuň okislenmeginiň, has-da SO_4^{2-} -ionynyň okislenmeginiň potensialyndan has kiçi gelýär. Şeýlelikde, berlen ýagdaýda, elektroliz prosesi anod metalyňyň eremegine we onuň katodda bölünip çykmagyna syrykdrylýar.

Nikel sulfatynyň ergininiň elektroliziniň gurluşy:



* Bu ýerde, öňdäki we indiki gurluşlarda elektroliziň ahyrky önümi bolýan maddalaryň formulalary çarçuwanyň (dörtburçlugyň) içine alyndy.

Bu proses nikeli elektriki arassalamakda ulanylýar (oňa elektrolitiki *rafinirleme* diýilýär).

§ 9.7. Elektroliziň kanunlary

Sistemada geçirilýän elektrik mukdary bilen elektrohimiýa öwrülişiklere seze-war bolýan maddalaryň massalarynyň arasynda bellibir gatnaşyklar berk saklanylýar.

Elektroliz prosesi mukdar taýdan ilkinji bolup XIX asyryň 30-njy ýyllarynda meşhur inlis fizigi Faradeý tarapyndan öwrenildi. Ol geçiren ylmy-barlaglarynyň netijesinde elektroliziň 2 kanunyny açýar:

1. Elektroliz netijesinde emele gelýän maddanyň massasy erginiň üstünden geçýän elektrik mukdaryna proporsionaldyr.

Bu kanun elektroliziň düýp manysyny görkezýär. Bellenilip geçilişi ýaly, metalyň ergin bilen galtaşýan ýerinde elektrohimiýa proses – elektrolitiň ionlarynyň ýa-da molekulalarynyň metalyň elektronlary bilen özaratäsirleşmesi bolup geçýär, şol sebäpli hem, maddanyň elektrolitiki emele gelmegi bu prosesiň netijesidir. Bu ýerden, elektrodda alynýan maddanyň mukdarynyň hemişe zynjyr boýunça geçýän elektronlaryň sanyna, ýagny elektrik mukdaryna proporsionaldygy düşnüklidir.

2. Dürli himiki birleşmeleriň elektrolizinde deň elektrik mukdary maddalaryň deň ekwiwalent mukdardaky elektrohimiýa öwrülişigine getirýär.

Bu kanundan dürli elektrolitleriň ergininiň üstünden, birmeňzeş elektrik togy geçende, elektrodlarda bölünip çykýan maddalaryň massasynyň olaryň himiki ekwiwalentlerine proporsionaldygy gelip çykýar. Tejribeleriň görkezişine görä, 1 *mol* maddany bölüp çykarmak üçin, erginden 96500 Kulon (amper-sekund) elektrik mukdaryny geçirmeli. Bu elektrik mukdary fizikada esasy hemişelikleriň biri bolup, oňa *Faradeý sany* ýa-da *hemişeligi* (F) diýilýär.

Faradeýiň kanunyny umumy görnüşde aşakdaky deňleme arkaly aňlatsa bolar:

$$m = \frac{E}{F} \cdot I \cdot \tau = \frac{E}{F} \cdot Q,$$

bu ýerde m – maddanyň massasy, E – maddanyň himiki ekwiwalenti, F – Faradeý hemişeligi (96,487 C/mol), $Q = I \cdot \tau$ – gyzdyryp eredilen erginiň (rasplawyň) ýa-da suwuk erginiň üstünden geçen elektrik mukdary, I – erginden geçýän elektrik togunyň güýji, τ – elektroliziň dowam edýän wagty.

Erginden 1 C (kulon) elektrik mukdary geçirilende bölünip çykýan maddanyň mukdaryna onuň elektrohimiýa ekwiwalenti diýilýär. Maddalaryň elektrohimiýa (ε) we himiki (E) ekwiwalentleriniň baglanyşygy şeýle aňladylýar:

$$E = F \cdot e \quad \text{ýa-da} \quad F = \frac{E}{\varepsilon}.$$

Görnüş i ýaly, Faradeý hemişeligi himiki ekwiwalentiň elektrohimiiki gatnaşygydyr.

§ 9.8. Elektroliziň senagatda ulanylyşy

Elektroliz metallurgiýa, himiýa senagatynda we galwanoteknikada örän giň gerim bilen ulanylýar. Metallurgiýa senagatynda onuň kömegi bilen, birleşmeleriň rasplawlaryndan we suw erginlerinden dürli reňkli metallary – Al, Cu, Sn, Zn, Ni we beýlekileri, şonuň ýaly hem, metallary dürli zyýanly garyndylardan himiki taýdan arassalamak (rafinirlemek) we gerekli komponentleri almakda we bir metaly başga metalyň üst-ýüzüne çaymak üçin ulanylýar.

Rasplawlaryň elektrolizi arkaly güýçli otrisatel elektrod potensialy bolan metallar we olaryň käbir splawlary alynýar.

Ýokary temperaturalarda elektrolit we elektroliziň önümleri öz aralarynda, howa bilen, şeýle hem elektrodalaryň we elektrolizýoryň materiallary bilen özara täsirleşip bilýärler. Netijede, göräýmäge ýönekeý elektroliziň gurluşy (meselem, Mg almakda $MgCl_2$ elektrolizinde) çylşyrymlaşýar.

Elektrolit hökmünde, adatça, individual birleşmeleriň däl-de, eýsem, olaryň garyndylary hyzmat edýär. Garyndylaryň esasy artykmaçlygy olaryň arassa maddalara görä bolan ýeňil ereýjiligidir.

Häzirki döwürde rasplawlary elektrolizläp alýuminiý, magniý, natriý, litiý, berilliý we kalsiý alynýar. Kalini, barini, rubidini we sezini almakda, bu metallaryň ýokary himiki işjeňligi we olaryň duzlaryň rasplawlaryndaky ýokary ereýjiligi zerarly, iş ýüzünde elektroliz ulanylmaýar. Soňky ýyllarda gyzdrylyp eredilen sradalaryň elektroliziniň kömegi bilen käbir eremesi kyn metallar alynýar.

Metalyň erginden elektrolitiki bölünlip çykarylmagyna *elektroekstraksiýa* diýilýär. Magdanyň ýa-da baýlaşdyrylan magdanyň – konsentratyň kesgitli bir reagentleriň kömegi bilen işlenilmä sezewar edilmegi netijesinde metal ergine geçýär. Garyndylardan arassalanandan soň, ergin elektrolizlenýär. Şeýlelikde, metal katodda bölünip çykýar we köplenç, ýokary arassalygy bilen häsiýetlendirilýär. Bu usul arkaly, esasan, sink, mis we kadmiý alynýar.

Metallary *elektrolitiki rafinirlemeklige* olary garyndylardan arassalamak we olaryň düzümindäki komponentler gaýtadan işlemek üçin oňaly önümlere öwürmek üçin sezewar edilýär. Arassalanylmaga degişli metaldan guýlup, plastinalar ýasalary we anod hökmünde elektrolizýora ýerleşdirilýär. Elektrik togy geçende metal anod eremesine sezewar bolup, kation görnüşinde ergine geçýär. Soňra metalyň kationlary katodda arassa metalyň ykjam çökündisini emele getirip, zaryadsyzlanýarlar. Anoddaky goşundylar *anod şlamy* görnüşinde çöküp, eremän galýarlar

ýa-da elektrolite geçýärler – ol ýerden bolsa, wagtlaýyn aýrylyp durýarlar. Meselem, misiň elektrorafinirlenmesinde erginiň esasy komponenti bolup, bu metalyň giňden ýaýran we arzan duzy, misiň sulfaty hyzmat edýär. Emma CuSO_4 ergini pes elektrik geçirijilige eýedir. Ony ýokarlandyrmak üçin elektrolite kükürt kislotasy goşulýar. Mundan başga-da, ergine arassa metalyň ykjam çökündisini almaklyga ýardam berýän goşundylaryň köp bolmadyk mukdary girizilýär.

Arassalanmadyk («işlenilmedik») misdäki metalliki goşundylary iki topara bölünýär:

1) Fe, Zn, Ni, Co. Bu metallar misiňkä garanda, has ýokary otrisatel elektrod potentsiallaryna eýedir. Şonuň üçin hem, olar mis bilen bilelikde anodda ereýärler, ýöne katodda hem çökmän, elektrolitde toplanýarlar. Şeýlelikde, elektrolit wagtlaýyn arassalanylmaklyga sezewar edilýär.

2) Au, Ag, Pb, Sn. Asylyly metallar (Au, Ag) anod eremesine duçar bolmaýarlar, gaýtam prosesini dowamynda beýleki goşundylar bilen bilelikde wagtlaýyn aýrylýan anod şlamyny emele getirip, anodda çökýärler. Galaýy bilen gurşun bolsa, mis bilen bilelikde ereýärler, ýöne elektrolitde çökýän birleşmeleri emele getirýär. Bu çökündileri hem aýyrmak kyn däl. Elektrolitiki rafinirlenmä mis, nikel, gurşun, galaýy, kümüş, altyn sezewar edilýär.

Elektroliziň möhüm ugurlarynyň biri hem *galwanotekhnika* bolup, bu usul bilen suwdaky erginlerden metallary elektrodyň üstünde çökdürmekden ybaratdyr. Galwanotekhnika metallaryň üst-ýüzüni başga metallar bilen çäymakda, ýagny nikellemekde, hromlamakda, sinklemekde, galaýy çäymakda, kümüşlemekde, altyn çäymakda giňden ulanylýan usuldyr.

Galwanostegiýa we galwanoplastika galwanotekhnika degişlidir. *Galwanostegiýanyň* prosesleri elektroliziň kömegi bilen metal önümleriniň üst-ýüzüni, olary korroziýadan goramak hem-de olaryň üst-ýüzüne gatylyk bermek üçin, şeýle hem dekoratiw bezeg maksatlar bilen başga metallaryň gatlagy bilen örtmekden ybaratdyr. Tehnikada ulanylýan galwanotekhniki prosesleriň iň wajyplary hromlamak, sinklemek we nikellemek usullarydyr.

Galwanoplastika diýlip, metaly elektroçökdürme arkaly relýefli predmetlerden olaryň takyk metalliki nusgalyklaryny alma proseslerine aýdylýar. Galwanoplastikanyň kömegi bilen dürli önümleri (kompakt-diskleri, ilikleri we beýlekileri) preslemek, kagyzyň we gaýşyň ýüzüne nagys basmak, radiotekhniki mikroshemalary, tipografiýa klişelerini almak üçin matrisalar ýasalýar.

Galwanotekhnika proseslerine metallaryň üst-ýüzüni işlemegiň beýleki elektrohimiýa usullary: poladyň elektropolirlenmesi, alýuminiň, magniniň oksidirlenmegi hem degişlidir. Oksidirlenme prosesinde metal anodlaýyn işlenilýär, netijede, onuň üst-ýüzüniň oksid plýonkasy bellibir derejede gurluşyny özgerdýär. Bu bolsa,

metalyň korroziýa durnuklylygynyň ýokarlanmagyna getirýär. Mundan başga-da, metalyň daşky görnüşi owadanlaşýar.

Himiýa senagatynda elektroliziň kömegi bilen dürli önümler alynýar: olaryň hataryna fluor, hlor, iýdi natr, arassalygy ýokary derejeli wodorod, oksidlendirijileriň aglabasy, hususanda, wodorodyň peroksidi girýär. Elektroliz arkaly agyr suw alynýar: H^+ ionlarynyň çalt gaýtarylmagynyň hasabyna suwda D_2O -nyň konsentrasiýasy köpeliýär.

§ 9.9. Akkumulýatorlar

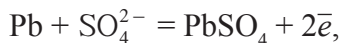
Akkumulýatorlar galwaniki elementleriň bir görnüşi bolup, hemişelik elektrik togunyň çeşmesi hökmünde giňden ulanylýar. Olar gaýtadan zaryadlandyrylyp, zerur bolanda, ýene-de tok çeşmesi hökmünde köp gezek ulanylyp bolýan abzaldyr.

Akkumulýator zaryadlanýan wagtynda, elektroliz netijesinde, elektrodlarda we erginde öwrülişikler bolup geçip, elektrik togunyň işi reaksiýanyň önümleriniň himiki energiýasy görnüşinde akumulirlenýär (ýygnanýar). Zaryadlanan akkumulýator işlände, elektrik toguny berýär.

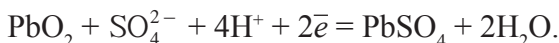
Elektrik togunyň çeşmesi hökmünde ulanylýan akkumulýatordan has giňden ýaýrany gurşunly (kislotaly) hem-de demir-nikelli (aşgarly) akkumulýatorlardyr.

Gurşunly akkumulýatorlarda elektrod hökmünde gözenekli gurşun plastinkalary ulanylýar. Olaryň biri gurşunyň dioksidi, beýlekisi bolsa, öýjükli metalliki gurşun bilen doldurylýar. Plastinkalar kükürt kislotasynyň 30÷35%-li ergininde ýerleşdirilýär: şu konsentrasiýada kükürt kislotasynyň ergininiň udel elektrik geçirijiligi iň ýokary baha – maksimuma, ýetýär.

Akkumulýator işläp, hemişelik elektrik toguny beren wagtynda, ýagny *zaryad-syzlananda*, oksidenme-gaýtarylma reaksiýasy geçip, metalliki gurşun oksidenýär (anod prosesi):



gurşunyň dioksidi bolsa, gaýtarylýar (katod prosesi):



Oksidenme reaksiýasynda metalliki gurşunyň atomlary tarapyndan berlen elektronlar, gaýtarylma reaksiýasynda gurşunyň dioksidiniň PbO_2 gurşun atomlary tarapyndan kabul edilip alynýar; elektronlar daşky zynjyr boýunça bir elektrodan beýleki elektroda geçirilýär.

Şeýlelikde, gurşunly akkumulýatorda metalliki gurşun anod (otrisatel zaryadlanýar), PbO_2 – katod (položitel zaryadlanýar) hökmünde hyzmat edýär.

Akkumulýator işlände, içki zynjyrdä (H₂SO₄ ergininde) ionlaryň geçirilmegi bolup geçýär. SO₄²⁻ ionlary anoda, H⁺ ionlary bolsa, katoda tarap hereket edýärler. Bu hereketiň ugry geçýän elektrod prosesleriniň: anodda anionlaryň, katodda kationlaryň harçlanmagynyň netijesinde ýüze çykýan elektrik meýdany bilen şertlendirilýär. Ahyrky netijede ergin elektroneýtrallygyna galýar.

Eger-de gurşun okislenendäki we PbO₂ gaýtarylandaky reaksiýalaryň deňlemelerini goşup ýazsak, onda akkumulýator işlände (zarýadsyzlananda) geçýän reaksiýanyň umumy deňlemesini alarys:



Zarýadlanan gurşunly akkumulýatoryň EHG-si, takmynan, 2 V. Akkumulýator işledigiçe, onuň katodynyň we anodynyň materiallary (degişlilikde, PbO₂ we Pb) harçlanýar. Kükürt kislotasy hem harçlanýar. Şunlukda, akkumulýatoryň klemmalaryndaky elektrik dartgynlylygy peselýär. Haçanda ol ulanylma şertleri tarapyndan rugsat berilýän bahasyndan kiçi bolsa, onda akkumulýatora gaýtadan zarýad berilýär.

Akkumulýatora *zarýad bermek* üçin ony daşky tok çeşmesine (plýusyny plýusa, minusyny minusa) birikdirilýär.

§ 9.10. Metallaryň korroziýasy

Durmuşda metaldan ýasalan zatlaryň zaýalanmaklaryna ýygy-ýygýdan duş gelinýär. Mysal üçin, demirden ýasalan ägirt uly turbalar, sink çaýylan demir bilen basyrylan jaýlaryň depeleri poslap, zaýalanýarlar. Şeýle zaýalanma olaryň daşky gurşaw bilen özaratäsiriniň netijesidir. Daşky gurşawy (sredany) düzýän maddalar bilen metal atomlaryň arasynda okislenme-gaýtarylma reaksiýalary bolup geçýär, şunlukda, metal okislenýär. Daşarky gurşawyň täsiri astynda metalliki materiallaryň öz erkine dargamagyna *korroziýa* diýilýär (latynça – *corrodere* sözünden «iýilmek»). Mälim bolşy ýaly, halk hojalygynda metallar we olaryň splawlary ägirt uly möçberde ulanylýar. Maglumatlara görä, takmynan, geçirilen hasaplamalar iýilme zerarly dünýä boýunça ýylda 20 million tonna golaý metal ýitýändigine şaýatlyk edýär. Uly zyýan diňe metalyň bir özi hatardan çykman, eýsem, has beteri, ondan ýasalan enjamlar, abzallar tutuşlygyna harap bolýar, metalyň öz bahasyndan hem köp möçberde ýitgä sezewar edýär. Suwda ýüzýän gämileriň, himiki önümçiliklerdäki apparatlaryň käbiriniň, awtomobilleriň korroziýadan zaýаланan şaý-detallaryny çalyşmak ýa-da bejermekligiň özi olary ýasamaklyga harç edilen metallardan has gymmat düşýär. Şeýle hem, ýer astyndan geçirilen korroziýa zerarly deşilen geçiriji turbalardan çykýan nebit, gaz we beýleki gymmat baha çig mal daşarky

gurşawy zaýalaýar, kä halatlarda betbagtçylyga alyp barýar. Nebite, gaza baý bolan biziň ýurdumyzda hem nebit, gaz çykarmak üçin ulanylýan turbalar, agregatlar korroziýa sezewar bolýarlar. Şeýle bolansoň, dünýä boýunça korroziýa garşy göreş uly ähmiýete eýedir.

Atmosfera şertlerinde energetiki taýdan metallaryň erkin halynyň olaryň ionlarynyň birleşmesindäki ýagdaýyndan has amatsyzlygy zerarly, metallaryň aglabasy korroziýa, ýagny okislenme prosesine sezewar bolýarlar (Au, Pt we beýleki işjeň däl metallar olara degişli däldirler). Ýöne, her dürli faktorlaryň täsiri netijesinde bu prosesleriň tizligi, adatça, uly bolmaýar.

Korroziýa metallaryň in gowy häsiýetleriniň ýitmegine, berkliginiň we maýyşgaklygynyň peselmegine, ownuk detallaryň zaýalanmagy bolsa, tutuş agregatlaryň, maşynlaryň we mehanizmleriň hatardan çykmagyna eltýär.

Korroziýanyň esasy görnüşleri – *himiki we elektrohimiiki korroziýalardyr.*

Metallaryň gurşaw (sreda) bilen gönüden-göni himiki täsiri astynda okislenmegine *himiki korroziýa* diýilýär. Metallary himiki zaýalanmaga duçar edýän gurşawa *agressiw sreda* diýilýär. Geçiş sredasyna baglylykda himiki korroziýanyň iki görnüşü duş gelýär:

a) *gaz korroziýasy* – metallaryň gaz görnüşli okislendirijiler (howa kislorody, kükürtli wodorod, daş kömrüniň ýanmagynyň önümleri we beýlekiler) bilen okislenmegi;

b) *suwuklyk korroziýasy* – metallaryň elektrik toguny geçirmeýän sredada (nebitde, benzinde, kerosinde we başgalarda) okislenmegi.

Gaz korroziýasynda metallar ýokary temperaturanyň täsiri astynda okislenýärler, netijede metalyň, meselem, peçleriň armaturalarynyň, motorlaryň detallarynyň, gaz turbinalarynyň pilçeleriniň we ş.m. üst-ýüzünde dürli birleşmeler (oksidler, sulfidler, hlорidler we ş.m.) emele gelýärler.

Metallar üçin gaz görnüşli okislendirijileriň in howplusy kislorod O_2 , suwuň bugy H_2O (gaz), uglerodyň (IV) oksidi CO_2 , kükürdiň (IV) oksidi we başgalardyr. Demriň we onuň splawlarynyň atmosferada kislorodyň täsir etmeginde korroziýa sezewar bolmagy $4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$ reaksiýa boýunça geçýär.

Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen gaz korroziýasynyň tizligi hem artýar.

Metalyň ýa-da metal önüminiň aýratyn böleklerinde galwaniki elementleriň döremekleri we işlemekleri netijesinde zaýalanmaklaryna *elektrohimiiki korroziýa* diýilýär. Oňa suwdaky erginlerde bolup geçýän korroziýalaryň hemme görnüşleri hem degişlidir.

Arassa metal suw (ýa-da ergin) bilen täsirleşende, potensiallaryň tapawudynyň yüze çykmagy netijesinde metal korroziýa sezewar bolmaýar. Emma iki sany biri-birlerine galtaşdyrylan (ýa-da sim bilen birikdirilen) metallar (mysal üçin, ber-

len abzalyň dürli metallardan ýasalan iki sany detaly) suwda ýerleşdirilse, onda galwaniki elementiň emele gelmeginiň hasabyna has işjeň metal öz-özünden eräp korroziýa sezewar bolýar. Splawlarda dürli metallaryň örän kiçijik kristallarynyň galtaşmagy netijesinde köpsanly mikroskopiki galwaniki elementler (mikroelementler) döreýärler, olaryň işlemekleri bilen splawyň işjeň komponenti okislenýär we metalyň üst-ýüzi zaýalanyp başlaýar. Şeýlelikde, ýa eremeýän önüm (mysal üçin, pos) emele gelýär ýa-da metal ion görnüşinde ergine geçýär.

Metallaryň elektrohimi korroziýa sezewar bolmaklyk mümkinçiligi, olaryň normal elektrod potensiallarynyň bahasy bilen kesgitlenilýär (9.1-nji tablisa seret, 268-njy sah.). Şonuň esasynda olar 4 topara bölünýärler:

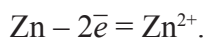
1) işjeňliligi ýokary bolan metallar. Bulara aşgar metallardan başlap, kadmiý metalyňa çenli metallar degişlidir ($\varphi^0 \leq -0,4 \text{ V}$). Bu metallar suw sredasynyň normal ýagdaýynda kislorodyň ýa-da beýleki okislendirijileriň galtaşmaýan wagtynda hem korroziýa geçýärler;

2) işjeňliligi aralyk bolan metallar. Bulara kadmiý metalyndan wodoroda çenli metallar degişlidir ($\varphi^0 = -0,4 \div 0,0 \text{ V}$). Bu topara degişli metallar neýtral erginlerde kislorodyň gatnaşmaýan wagtynda durnuklydyrlar, turşy sredada bolsa, durnuksyzdyrlar;

3) işjeňliligi pes bolan metallar. Bulara wismut, mis, surma, myşýak, kümüş simap, radiý ($\varphi^0 = 0,0 \div +0,88 \text{ V}$) degişlidirler. Olar kislorodyň ýa-da beýleki okislendirijileriň galtaşmaýan wagtynda diňe bir neýtral sredada däl, eýsem, turşy sredada hem durnuklydyrlar;

4) inert metallar. Bulara durnukly altyn, platina, iridiý, palladiý degişlidir. Olar diňe güýçli okislendirijileriň galtaşmagynda turşy sredada durnuksyzdyrlar. Başga ýagdaýlarda ähli sredalarda hem durnuklydyrlar.

Iki metal galtaşdyrylan ýagdaýynda bolup geçýän korroziýa akymyna sere dip geçeliň. Tejribelerden görnüşi ýaly, korroziýa galwaniki elementiň işinde diňe has işjeň komponentiň ionlary ergine geçýärler. Mysal üçin, demir mis bilen galtaşdyrylyp, çygly howada (ýa-da haýsy hem bolsa, bir elektrolitiň ergininde) ýerleşdirilse (atmosfera korroziýasy), onda mis has işjeň bolany üçin (9.1-nji tablisa) okislenip, ergine geçip başlaýar (anod okislenmesi):

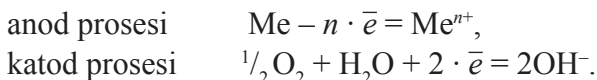


Bu prosesiniň, ýagny başgaça aýdylanda, metalyň eremekliginiň geçýän ýerine *anod bölümçesi* diýilýär. Bu ýerde elektronlaryň artykmaçlyk etmeginiň hasabyna metalyň üst-ýüzi otrisatel zarýadlanyp, onuň eremegine päsgel berýär we elektronlar başga bölümçä hereket edenlerinde metalyň eremegi çaltlanýar.

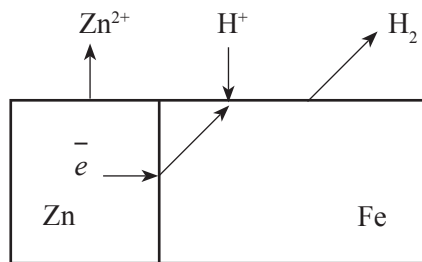
Şeýlelikde, korroziýada galwaniki element işlände, ol elektronlar sistemanyň içinde başga bir bölümçelere geçip, haýsy-da bolsa, bir usul bilen baglanyşýarlar.

Elektronlaryň baglanyşyk geçýän ýerine *katod bölümçesi* diýilýär. Biziň mysaly-myzda demriň üsti katod bölümçesi bolup hyzmat edýär. Bu ýerde gaýtarylma prosesi bolup geçýär. Şunlukda, işjeň metalyň anod okislenmeginiň (korrodirlmeginiň) dowam etmegine mümkinçilik döreýär. Metalyň korroziýasy bilen birwagtda anod we katod prosesleriniň geçmegi netijesinde hem dowam edip biler. Olaryň biriniň haýallamagy eýýäm tutuş korroziýa prosesiniň tizligini peseldýär. Köplenç, katod prosesi haýal geçýär. Şonuň üçin hem, katod polýarlaşmasyny peseldýän faktorlaryň hemmesi korroziýany çaltlandyrýarlar. Elektronlaryň polýarlaşmagynyň peselmegine *depolýarlaşma* diýilýär.

Belli bolşy ýaly, katodda elektronlar okislendirijiler bilen baglanyşýarlar. Köplenç halatlarda, korroziýa kislorodyň ionlaşmagy ýa-da wodorod ionlarynyň gaýtarylmany bilen geçýär. Kislorodyň gatnaşmagy bilen bilelikde geçýän korroziýa *kislorodly depolýarlaşma korroziýasy* diýilýär. Ony ýönekeý görnüşde aşakdaky ýaly görkezse bolar:



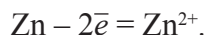
Wodorod ionlarynyň gatnaşmagy bilen bilelikde geçýän korroziýa *wodorodly depolýarlaşma korroziýasy* diýilýär. Ony aşakdaky deňlemeler bilen aňladýarys:



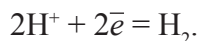
9.7-nji surat. Sinkiň kislota erginindäki elektrohimiiki korroziýasynyň gurluşy

9.7-nji suratda sinkiň demir bilen galtaşandaky (kontaktda bolandaky) elektrohimiiki korroziýasynyň çyzgysy görkezildi.

Anod bölümçesinde sink okislenip ergine geçýär:



Katod bölümçesinde (demriň üst-ýüzünde) wodorod ionlary gaýtarylýarlar:

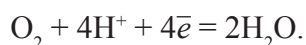


Şeýlelikde, wodorodly depolýarlaşma bilen sink, korroziýa sezewar bolýar. Adaty galwaniki elementiň işleýşinden tapawutlylykda, korroziýa okislenme-gaýtarylma reaksiýasynyň energiýasy elektrik toguna öwürülmeýär, ol diňe ýylylyga geçip bilýär.

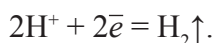
Metallaryň elektrohimiiki korroziýasy daşky elektrik tok çeşmesiniň täsiri bilen hem geçip bilýär. Mysal üçin, yzgarly ýerde gömlen demir turbageçirijiler azaşan

toklaryň täsiri astynda korroziýa sezewar bolýarlar. Azaşan toklar toguň elektrikleşdirilen transportlaryň relslerinden topraga geçmegi bilen döräp bilýärler. Korroziýanyň bu görnüşinde özboluşly elektroliz prosesi bolup geçýär. Netijede, metal desgalaryň aýry-aýry ýerlerinde metal okislenip zaýalanýar, olaryň beýleki bölümlerinde bolsa, gaýtarylma prosesi bolup geçýär.

Suw erginlerde geçýän elektrohimiýa korroziýa gämileriň suwda ýerleşýän bölekleri, bug gazanlary, ýerasty turbalar we beýleki desgalar sezewar bolýarlar. Sebäbi, mälüm bolşy ýaly, suwuň içinde erän kislorod molekulalary bolýar, olar bolsa, suwdaky beýleki atomlar ýa-da ionlar tarapyndan okislenmäge we gaýtarylmaga ukyplydyrlar. Şeýlelikde:



Ondan başga-da, suwda gaýtarylmaga ukyply bolan wodorod ionlary hem bardyr:



Ine, şular ýaly suwda erän kislorodyň we wodorodyň bolmagy, elektrohimiýa korroziýanyň esasy sebäbidir. Görşümüz ýaly, erän erkin kislorod we wodorod ionlary okislendirijiler bolup hyzmat edýärler. Olara elektron berýän gaýtaryjylar bolup korroziýa sezewar bolýan metal çykyş edýär.

Haýsy metalyň erän kislorod tarapyndan, haýsysynyň bolsa wodorod ionlary tarapyndan okislenýändigini kesgittläliň. Ilki bilen kislorod bilen bolup geçýän reaksiýanyň elektrod potentsiallaryny hasaplalyň. Muny olaryň okislenme-gaýtarylma potentsiallarynyň üsti bilen bilmek bolýar. Onda elektrod hadysasynyň potentsialyň tablisasyny ulanyp, taparys:

$$E = 1,229 - 0,059 \cdot pH.$$

Haçanda neýtral erginlerde $pH \sim 7$ bolsa, onda:

$$E = 1,229 - 0,059 \cdot 7 = \sim 0,8 \text{ V}.$$

Diýmek, neýtral sredasy bolan suw erginlerinde kislorodyň potentsialy 0,8 woltdan kiçi bolan metallary okislendirip bilýär. Oňa bolsa, metallaryň işjeňlik hatarynyň başyndan tä kümşe çenli ýerleşýän ähli metallar degişlidirler.

Wodorod ionlarynyň gaýtarylmagynyň potentsialy, ýagny $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ neýtral sredada, takmynan, $-0,41 \text{ V}$ -a deňdir. Diýmek, wodorod ionlary bilen işjeňlik hatarynyň başyndan kadmiý metalyna çenli ýerleşýän ähli metallar okislenip bilner.

Şeýlelikde, içinde erän kislorod saklaýan suw kislorodsyz suwa (wodorod ionlaryna) garanda korroziýa prosesi babatda has howpludyr. Eger-de suwda erän kislorod ýok bolsa, onda metal suwda diňe wodorod ionlary bilen okislenýär.

Wodorodyň ýokary temperaturalarda polada bolan diffuziýasy poladyň *wodorod korroziýasynyň* ýüze çykmagyna alyp barýar. Korroziýanyň bu düýbünden aýratyn görnüşi wodorodyň polatdaky bar bolan uglerod bilen özaratäsirleşip, ony uglewodoroda (adatça, metana) öwürmeginden ybarat bolup durýar. Bu poladyň häsiýetleriniň birdenkä erbetleşmegine eltýär.

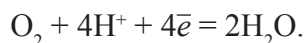
Metalyň düzüminde onuň özünden başga-da garyndylar bar bolsa, onda korroziýa prosesi güýçlenýär. Metallaryň köpüsiniň üst-ýüzünde olaryň oksid gabygy emele gelýär we metaly soňraky okislenmeginden gorap saklaýar. Şeýle metallara mysal hökmünde Cr, Ni, Al, Zn, Fe we ş.m. görkezilip bilner.

Değişi erginlerde we tebigy suwlarda bolýan elektrohimiiki korroziýa onuň görnüşleri: *atmosfera korroziýasy*, *toprakdaky korroziýa*, *deňölçegsiz aerasiýa* (metalyň howa, kislorod ýa-da beýleki gazlaryň akymy arkaly gurşalyp alnyp geçilmegi), *galtaşma* (kontakt) *korroziýasy* değışlidirler. Olara aýratynlykda sere-dip geçeliň.

1. *Atmosfera korroziýasy* – otag temperaturasyndaky çygly howadaky korroziýadyr. Çygly howadaky metalyň üst-ýüzi suwuň dürli gazlary, ilkinji nobatda, kislorody özünde saklaýan plýonkasy bilen örtülýär. Atmosfera korroziýasynyň tizligi şertlere, hususan-da, oňa howanyň çyglylygyna we onuň düzüminde suw bilen kislotalary emele getirýän gazlaryň (CO₂, SO₂) bolmagyna bagly bolup durýar. Onuň tizligine metalyň üst-ýüzüniň ýagdaýy öz uly täsirini ýetirýär. Atmosfera korroziýasy metalyň üst-ýüzünde çygyň kondensasiýasyny ýeňilleşdirýän büdür-südürlükleriň, mikrojaýryklaryň, boşluklaryň, öýjükleriň, yşlaryň, hapalaryň we beýleki ýerleriň bolmagynda birdenkä güýçlenýär.

2. *Toprakdaky korroziýa* * ýer astyndan geçirilen turbageçirijileriň, kabelleriň daş gabygynyň, gurluşyk binalarynyň detallarynyň dargap zaýalanmagyna alyp barýar. Metal bu şertlerde düzüminde erän howany saklaýan toprak çygy bilen galtaşýar. Toprak suwlarynyň düzümine, şeýle hem, topragyň gurluşyna we mineralogiki düzümine baglylykda toprakdaky korroziýanyň tizligi düýpli tapawutlanyp bilerler.

3. *Deňölçegsiz aerasiýadaky* ** *korroziýa* erän kislorodyň erginde ýerleşýän detalyň ýa-da konstruksiýanyň böleklerine birmeňzeş galtaşmaýan (täsir etmeýän) halatlarynda ýüze çykýar. Şunlukda, korroziýa kislorodyň köp barýan ýerine garanda, onuň az ýerinde has güýçli geçýär. Bu hadysa, ýagny korroziýanyň deňölçegsiz bolmagy, aerasiýa geçýän ýerde (kislorodyň köp ýerinde) kislorod molekulalarynyň wodorod ionlary arkaly gaýtarylýandygy bilen düşündirilýär:



* Korroziýanyň bu görnüşini kä halatlarda toprak korroziýasy diýlip nädogry atlandyrylýar.

** Aerasiýa – howa, kislorod akymy tarapyndan gurşalyp geçilme.

Şunlukda, wodorodyň ionlary harçlanýar, diýmek, ergin biraz aşgarlanýar. Metallar, hususan-da, demir, ergin aşgarlananda passiw ýagdaýa aňsatlyk bilen geçýärler. Şonuň üçin hem, metalyň aerasiýa geçýän ýerleri passiw ýagdaýa geçýärler we ol ýerlerde korroziýanyň tizligi peselýär. Aerasiýa geçmeýän ýerlerde bolsa, passiwleşme bolup geçmän, eýsem, metalyň ionlarynyň ergine geçmegine eltýän, onuň okislenme prosesi bolup geçýär:



Şeýlelikde, metalyň deňölçeşsiz aerasiýasynda okislenme-gaýtarylma reaksiýasynyň giňişlikleýin bölünmegi: aerasiýanyň köp geçýän böleginde kislorodyň gaýtarylmany, metalyň okislenmegi onuň üst-ýüzüniň aerasiýa pes geçýän ýerlerinde amala aşyrylýar. Okislenme prosesiniň lokallaşmagy *ýerli korroziýa* – metalyň aýratyn alnan ýerlerinde güýçli depginde (intensiw) dargamagyna alyp barýar. Ýerli korroziýa aýratynam howply hasaplanylýar, köplenç, ol önümiň hatardan çykmagyna eltýär.

4. *Galtaşma* (kontakt) *korroziýasy* ýa suw gurşawynda ýa-da howadan kondensirlenen çyg bolan ýagdaýynda iki sany potentsiallary dürli bolan metallar biri-birlere galtaşanlarynda geçip biler. Ýokarda seredilip geçilen köpsanly goşundyly ýagdaýlardaky ýaly, metallar biri-birlere polýarlaşma täsirini ýetirýärler: potentsialy pes metal anodda polýarlaşýar we onuň korroziýasynyň tizligi (esasan hem, galtaşmanyň golaýynda) birden ýokarlanýar.

Kontakt korroziýasy, meselem, ýylylyk çykaryjy desgalarda, towlam-towlam mis gyzdyryjylar (zmeýewikler), demir gaýnadyjylar ýa-da turbalar bilen sepleşýän ýerlerinde ýüze çykýar. Demirň intensiw korroziýasy birikme ýerleriniň golaýynda bolup geçýär. Ýöne sepleşýän metallaryň potentsiallarynyň arasyndaky gatnaşyk suwda erän maddalaryň tebigatyna, temperatura we beýleki şertlere bagly bolup, metallaryň işjeňlilik hataryndaky özara ýerleşişine elmydama laýyk gelip hem durmaýar. Meselem, demir-sink sepleşmesinde (kontaktynda) sink otag temperaturasynda korroziýa intensiw ýagdaýda sezewar bolýar, ýöne gaýnag suwda bolsa metallaryň polýarlygy üýtgeýär we demir eräp başlaýar.

§ 9.11. Metallary korroziýadan goramagyň usullary

Metallaryň halk hojalygyna ýetirýän zyýany örän uludyr. Bu zaýaçylygyň garşysyna göreşmek maksady bilen yzygiderli ylmy işler alnyp barylýar, ylmyň gazanlary iş ýüzünde ornaşdyrylýar.

Metalliki materiallary elektrohimiiki korroziýadan goramak üçin şu dürli hili usullardan peýdalanylýar. Olaryň esasylaryna:

- 1) metallaryň himiki taýdan korroziýa durnukly splawlaryny ulanmak;
- 2) metallaryň üst-ýüzüni (metal we metal däl örtgüler, laklar, reňkli metallar bilen) örtmek;
- 3) korroziýanyň geçýän sredasyny işläp, ýagny üýtgedip, ondaky zyýanly maddalaryň täsirini aýyrmak;
- 4) elektrohimiiki usullar degişlidir.

Himiki taýdan durnukly splawlardan poslamaýan hem-de kislota çydamly polatlar has giňden ulanylýar. Poslamaýan polatlar öz düzümlerinde, takmynan, 13% Cr, kislota çydamly polatlar bolsa, 18% Cr we $8 \div 10\%$ Ni saklaýarlar. Gaz korroziýasyna garşy göreşde bolsa, köplenç, oda çydamly splawlar ulanylýar. Onuň üçin ol splawlara hrom, kremniý, alýuminiý, nikel, kobalt we beýlekiler goşulýar.

Metallary korroziýadan goramagyň giňden ýaýran usullarynyň biri hem olary agressiw sredadan (gurşawdan) izolirlmekdir. Şonuň üçin detallaryň üst-ýüzlerine gorag örtükleri çaýylyr. Metallary goramak üçin ulanylýan örtükler metalliki, metal däl we metalyň üst-ýüzi himiki ýa-da elektrohimiiki işlenilende emele gelen görnüşlere bölünýärler.

Metal örtgüler bilen örtülende, öz üst-ýüzünde gorag oksid plýonkasyny emele getirýän metallar, mysal üçin, Cr, Ni, Zn, Cd, Al, Sn we beýlekileriň käbiri saýlanylyp alynýar. Käbir aýratyn halatlarda kümüş, altyn çaýylyr. Metal däl gorag örtgüleri hökmünde ýaglar, kraskalar (reňkler), nitrosellýuloza laklary, syrçalar, fenolformaldegid we beýleki smolalar ulanylýar. Bular metalliki desgalary, detallary, maşynlary, agregatlary, abzallary uzak wagtlap atmosfera korroziýasynda goramakda giňden ulanylýar. Bu örtükleriň ählisi diňe bitewi wagtynda metallary korroziýadan goraýarlar. Bitewiligiň bozulan ýerinde (mysal üçin, syrçaly gaplaryň syrçasy gopanda) metal korroziýa sezewar bolýar.

Metallar himiki we elektrohimiiki taýdan işlenilende emele gelýän örtgüler, esasan, oksid ýa-da duz plýonkalarydyr. Metal abzallaryň üst-ýüzüne gorag oksid plýonkalaryny örtmeklige tehnikada *oksidirleme* diýilýär. Demri himiki oksidirmek üçin aşgaryň uly konsentrasiýaly okislendirijiler (NaNO_2 , MnO_2) goşulan ergini ulanylýar. Elektrohimiiki usul bilen oksidirmeklige *anodirlemek* diýilýär. Bu usul bilen alýuminiý ýaly metallaryň oksid plýonkalary galňadylyr. Metallarda oksid plýonkasyny emele getirmek bilen bir hatarda gorag örtügi hökmünde fosfat, sulfid we başga bardalar hem döredilýär. Polat önümlerindäki fosfat örtügi ortofosfat kislotasynyň we marganes ortofosfatynyň erginlerinden alynýar.

Metallaryň elektrohimiiki korroziýasyna garşy göreşmekde ýörite elektrohimiiki usullar ulanylýar. Olara *katod goragy* we *protektorlar usuly* degişlidir. Katod usulynda goralýan metal daşky elektrik tok çeşmesiniň otirisatel polýusyna birleşdirilýär we katoda öwrülýär. Kömekçi anod hökmünde bolsa, demir bölekleri

ulanylýar. Sistemadan tok geçirilende, ýagny laýyk bolan tok güýji berlende, anod – demir bölekleri okislenýär we esasy metal (katod) korroziýadan goralýar.

Protektorlar usulynda goralýan metalliki konstruksiýa elektrod potensialy has otrisatel işjeň metaldan – protektordan ýasalan uly list birleşdirilýär. Polat detallary goramakda protektorlar hökmünde, köplenç, sink we magniý esasy splawlar ulanylýar. Şeýlelikde, işjeňlilik hatarynda ýerleşişine görä goralýan metal – demir katod, protektor, meselem, sink bolsa, anod hökmünde polýarlaşýarlar. Protektor anod hökmünde hyzmat edip, bellibir tizlikde ereýär. Netijede, goralýan detal kato-da öwrülýär: demriň üstünde korroziýany döredýän okislendiriji (O_2) gaýtarylýar, sink bolsa okislenýär. Demriň özi bolsa, korroziýa sezewar bolmaýar. Bu usul elektrik toguny gowy geçirýän sredalarda, meselem, deňiz suwunda ulanylanda gowy netije berýär. Şonuň üçin hem, ol diňe bir suwasty gämileri däl, eýsem, suwüsti gämileriň suwdaky böleklerini goramak üçin giňden ulanylýar. Bu usula, başgaça, anod usuly hem diýilýär.

Mundan başga-da, ýere gömülýän metal turbalary we kabelleri goramakda hem bu usuldan peýdalanylýar.

Korroziýanyň geçýän sredasyny himiki usul bilen üýtgetmek arkaly, korroziýa düýbünden togtadylýar ýa-da onuň tizligi peseldilýär. Korroziýanyň tizligini haýalladýan maddalara *ingibitorlar* diýilýär. Ingibitorlar hökmünde natriý nitriti, kaliý hromaty we dihromaty, natriý fosfaty, käbir ýokary molekulýar organiki birleşmeler we beýlekiler ulanylýar. Olaryň gorag güýjüniň esasy sebäbi, olaryň molekulalarynyň ýa-da ionlarynyň metalyň üst-ýüzi tarapyndan adsorbirlenip (siňdirilip), kataliki taýdan korroziýanyň tizligini peseldýändigidir. Ingibitorlar goralýan metal önümiň üst-ýüzüne adsorbirlenip, şol metalda korroziýanyň geçmegine päsgel berýär. Ingibitorlaryň birnäçesi korroziýanyň geçýän sredasyndan kislorody (okislendirijini) aýryp, bu hadysanyň tizliginiň peselmegine alyp barýar.

Umuman, metallary korroziýadan goramaklygyň barha netijeli we arzan ýollaryny tapmak üçin himikler elmydama ylmy-barlag işlerini alyp barýarlar.



X bap. KOMPLEKS BIRLEŞMELER

§ 10.1. Kompleksleriň emele gelmegi

Görşümiz ýaly, çekişme güýçleri diňe bir atomlaryň arasynda bolman, eýsem, molekulalaryň arasynda hem täsir edýärler. Muny molekulalaryň özaratäsirleşmekleriniň, köplenç, has çylşyrymly molekulalaryň emele gelmegine alyp barýandygy hem tassyklaýar. Mundan başga-da, gaz görnüşli maddalar deňişli şertlerde suwuk we gaty agregat ýagdaýa geçýärler. Islendik madda bellibir derejede başga bir maddada ereýär, bu bolsa, ýene-de maddalaryň özaratäsirleşýändiglerine şaýatlyk edýär. Bu ýagdaýlaryň ählisinde, adatça, biri-birleri bilen täsirleşýän bölejikleriň özara koordinasiýasy ýüze çykýar, ony bolsa, *kompleksiň emele gelmegi* hökmünde kesgitlese bolar. Mysal üçin, bu hadysa molekulalaryň ionlar bilen, garşylyklaýyn zarýadlanan ionlaryň hem-de molekulalaryň biri-birleri bilen özaratäsirleşenlerinde we ş.m. bolup bilýär. Meselem, NaCl kristaly özara koordinirlenen ionlaryň sistemasy bolup, ol Na^+ ionynyň daşynda alty sany Cl^- ionlary, Cl^- ionynyň daşynda bolsa, alty sany Na^+ ionlary ýerleşen $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ we $[\text{ClNa}_6]^{5+}$ kompleks birleşmelerinden ybaratdyr.

Duzlaryň suwda eremegi netijesinde emele gelýän ionlar gidratirlenýärler, ýagny olaryň daş-töwreginde eredijiniň molekulalary koordinirlenýärler. Molekulalaryň özara koordinasiýasy madda gaz halyndan suwuk we gaty ýagdaýlara we beýleki ýagdaýlarda ýüze çykýar.

Kompleks emele gelmegine gapma-garşylykly zarýadly ionlaryň arasynda, ionlaryň we molekulalaryň hem-de molekulalaryň öz aralarynda amala aşýan elektrostatiiki, şonuň ýaly-da donor-akseptor özaratäsirleşmeler sebäp bolup biler.

Himiýada adaty birleşmelerden başga, çylşyrymly molekulalary bolan ikileýin we kompleks birleşmeler hem köp duş gelýärler. Ikileýin duzlara şu aşakdaky ýaly birleşmeler deňişlidirler:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Moruň duzy;

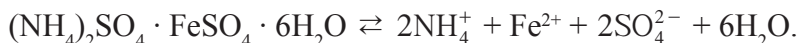
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ – demir-kaliý kwassylary;

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – kaliý-alýuminiý kwassylary;

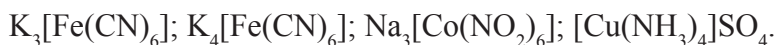
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ – demir-ammoniý kwassylary.

Ikileýin duzlar. Iki sany metal we bir kislota tarapyndan emele gelen duzlara *ikileýin duzlar* diýilýär, bir metaldan we iki kislotadan dörän duzlara bolsa, *garyşan duzlar* diýilýär. Ikileýin duzlara, köplenç, *kwassylar* diýilýär. Ikileýin duzlara mysal hökmünde alýumokaliý kwassylary ýa-da kaliý-alýuminiý sulfaty $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ hyzmat edip bilerler. Bu duzlar dürli duzlaryň molekulalarynyň özara birleşmesi ze-

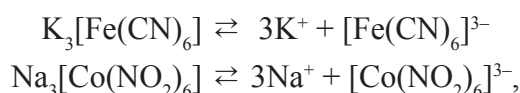
rarly emele gelýärler we suwda eredilende adaty duzlar ýaly düzümindäki ionlaryň ählisine dargaýarlar. Meselem:



Emma bulardan tapawutlylykda, kompleks birleşmeler başgaça häsiýetleri ýüze çykarýarlar. Kompleks birleşmelere şu aşakdakylar we olara meňzeşler degişlidirler:



Kompleks birleşmeler suwda eredilende, başgaça elektrolitik dissosiasiýasyny ýüze çykarýarlar:



bu ýerde Fe^{3+} , Co^{3+} – kompleks emele getiriji merkezi ionlar, CN^- , NO_2^- – ligandlar (addendler), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ – kompleks ionlar. Şular ýaly erginlerde ýa-da kristalda bolup bilýän çylşyrymly birleşmelere *kompleks birleşmeler* diýilýär.

§ 10.2. Esasy düşünjeler

Himiklere mundan örän köp (200 ýyldan gowrak) wagtdan bäri belli bolan kompleks birleşmeler baradaky esasy düşünjeleri şweýsar alymy Alfred Werner ylma girizdi. Ol 1893-nji ýylda kompleks birleşmeleriň tebigatyny öwrenmekde uly ähmiýete eýe bolan, Werneriniň koordinasiýa nazaryýeti adyny alan taglymaty öňe sürdi. Kompleks birleşmeleriniň himiýasyny ösdürmekde L. A. Çugaýewiň we onuň şagirtleriniň: I. I. Çernýaýewiň, A. A. Grinbergiň, W. W. Lebedinskiň we beýlekileriň köpsanly ylmy işleriniň ähmiýeti uludyr. Werneriniň nazaryýetiniň esasynda kompleks birleşmeleriniň köpüsi *daşky we içki sferalardan* ybaratdyrlar. Meselem, $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ kompleks birleşmeleriniň içki sferasyny $[\text{BeF}_4]^{2-}$ we $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ atom toparlanyşyklary (kompleksler), daşky sferasyny, degişlilikde, K^+ we Cl^- -ionlary düzýärler. İçki sferanyň merkezi atomyna (ionyna) *kompleks emele getiriji* diýlip atlandyrylýar, onuň daş-töwereginde koordinirlenen molekularlara (gapma-garşylykly zarýadlanan ionlara), *ligandlar* diýilýär. Kompleks birleşmeleriniň formulalarynda içki sfera (kompleks), köplenç, kwadrat görnüşindäki ýaýyň içinde görkezilýär. Ligandlar kompleks emele getiriji ion bilen gönüden-göni birleşip, içki sferada ýerleşýärler. Meselem, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ we $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleks ionlarynda H_2O we NH_3 ligandlardyrlar.

Koordinasiýa nazaryýetiniň esasyňy aşakdaky ýagdaýlar düzýär:

1. Elementleriň aglabasynyň atomlary walentliligiň (baglanyşyp bilijiligiň) iki görnüşini: a) esasy we b) goşmaça walentliligi ýüze çykarýarlar. Esasy walentlilik atomlaryň ýa-da ionlaryň özaratäsirleşmesinde ýüze çykýan adaty walentlilikdir. Goşmaça walentlilik, aýratyn, erkin bolmaga ukyply molekulalaryň özaratäsirleşmekleriniň netijesinde ýüze çykýar.

2. Her bir atom özüniň esasy we goşmaça walentliliklerini kanagatlandyrmaga ymtylýar, ýagny doldurmaga çalyşýar.

3. Atomyň esasy we goşmaça walentlilik görnüşinde ýüze çykarýan himiki baglanyşma ukyby giňişlikde islendik ugurlar boýunça deň täsir edýär. Netijede, her bir atom öz daş-töweregini aýratyn atomlar ýa-da atomlar topary bilen gurşamaga ymtylýar. Şeýle ýagdaý nazaryýetde *koordinirlenme hadysasy* diýlip atlandyrylýar. Kompleks emele getiriji atomyň (ionyň) daşyny gönüden-göni gurşap alýan atomlaryň (atomlar toparynyň), ýagny kompleks emele getiriji ionyň daşyndaky ligandlaryň sanyna bolsa, *koordinasiýa sany* diýilýär. Ol, adaty, 2; 4; 6-a deň bolýar. Bu ýerde atomlaryň we atom toparlarynyň merkezi atoma gönüden-göni birleşmekleri onuň walentlilik ukybynyň görnüşi bagly däl. Koordinasiýa nazaryýetiniň birinji ýagdaýynyň manysy her bir elementiň wodoroda görä tapylýan we onuň adaty walentliligi diýlip atlandyrylýan, atomlary (atomlar toparyny) birleşdirip bilijilik ukyby merkezi atomyň umumy baglanyşdyryp bilijilik mümkinçiligini doly kanagatlandyрмаýandygyndan ybaratdyr.

Şeýlelikde, koordinasiýa nazaryýetinde atoma goşmaça baglanyşdyryjylyk ukyby (goşmaça walentlilik) mahsusdyr diýlen netijä gelinýär. Emma ol atomlaryň goşmaça baglanyşdyryjy güýçleriň tebigatyny düşündirip bilmeýär.

Koordinirlenme hadysasynyň esasynda kompleks birleşmelere merkezi gurluşy bolan maddalar hökmünde garamak bolar.

Kompleks ionlaryň beýleki ionlardan tapawudy, bularyň içindäki ionlary özbaşdak açmak başartmaýar. Meselem, $K_4[Fe(CN)_6]$ birleşmesinde Fe^{2+} özbaşdak däl-de, eýsem, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ionynyň düzüminde saklanýar.

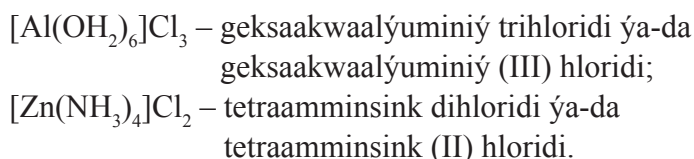
§ 10.3. Kompleks birleşmeleriň klaslara bölünişi

«Kompleks birleşme» diýen düşünje üçin häzire çenli bellibir kesgitleme ýokdur. Munuň özi kompleks birleşmeleriň we olaryň mahsusy häsiýetleriniň köp dürlüligi bilen şertlendirilýär. Laboratoriýa amalyýetinde, köplenç, gaty we eredilen ýagdaýdaky birleşmeler bilen iş salşylýar. Şeýle şertler üçin kompleks birleşmelerine aşadaky kesgitlemäni berse bolar: *kompleks birleşmeler diýlip, kristallarynyň düwünlerinde erginde özbaşdak bolmaga ukyply kompleksleri bolan birleşmelere aýdylýar*. Elbetde, şeýle kesgitleme kompleks birleşmeleriň aýratynlyklaryň ählisini

doly derejede öz içine almaýandygyny we bellibir çäklerde ulanylýandygyny belläp geçmek gerek.

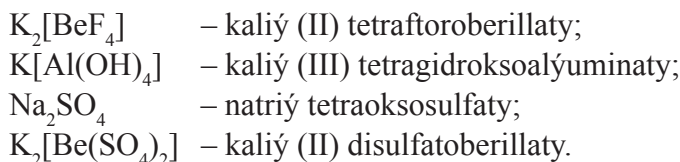
Elektrik zarýadynyň tebigaty boýunça olar *kation*, *anion* we *neýtral kompleks birleşmelere* bölünýärler.

Kation kompleksine položitel ionyň daş-töwereginde neýtral molekulalaryň (H_2O , H_3N we beýlekileriň) koordinirlenmeginiň netijesinde emele gelen kompleks hökmünde seredip bolar. Neýtral H_2O we H_3N molekulalar kompleks birleşmeleriniň nomenklaturasynda, degişlilikde, *-akwa* we *-ammin* goşulmalary arkaly atlandyrylýar:

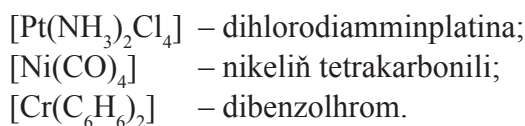


Düzümünde amminkompleksler bolan birleşmelere *ammiakatlar*, akwakompleksli birleşmelere bolsa, *gidratlar* diýilýär.

Anion kompleksinde kompleks emele getiriji hökmünde položitel okislenme derejeli atom (položitel ion) çykyş edýär, ligand bolup otrisatel okislenme derejeli atomlar (anionlar) hyzmat edýär. Kompleksiň otrisatel zarýadlydygyny bellemek üçin kompleks emele getirijiniň latynça adynyň yzyna *-at* goşulmasy goýulýar:



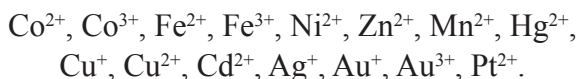
Neýtral kompleksler atomyň daş-töwereginde molekulalaryň koordinirlenelerinde, şeýle hem položitel ionyň kompleks emele getirijiniň daş-töwereginde bir wagtda otrisatel ionlaryň hem-de molekulalaryň koordinirlenmeklerinde emele gelýärler. Meselem:



Diýmek, elektroneýtral kompleksler daşky sferasy bolmadyk kompleks birleşmelerdirler.

Takmynan, alnan ion modelinde kompleksiň zarýady ony emele getiren bölekleriň zarýadlarynyň algebraik jemlemesinden ybarat bolup durýar, ýagny kompleks ionynyň zarýady kompleks emele getirijiniň we ligandlaryň zarýadlarynyň algebraik jemine deňdir. Ähli kompleks birleşmelerde kompleks emele getiriji

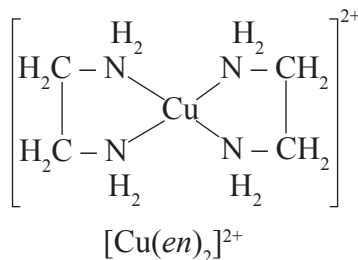
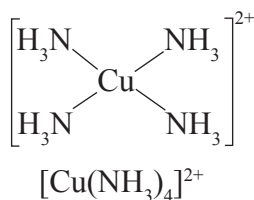
hökmünde kation hyzmat edýär. Kompleks emele getiriji hökmünde periodiki sistemanyň islendik elementi çykyş edip biler. Kompleks emele getiriji ionlar hökmünde, köplenç, aşakdaky ionlar hyzmat edýärler:



Öz himiki tebigatyna laýyklykda, metal däl birleşmeler, adaty, anion komplekslerini berýärler. Olarda ligandlar hökmünde has elektrootrisatel elementleriň atomlary, meselem, $\text{K}[\text{PF}_6]$, $\text{K}_3[\text{PO}_4]$, $\text{K}_3[\text{PS}_4]$, çykyş edýär. Metallaryň nusgawy görnüşleri (aşgar we aşgar-ýer metallar) barada aýdylanda bolsa, organiki däl ligandlar bilen kompleks birleşmeleri emele getirmek ukyby olarda gowşak ýüze çykýar. Sany köp bolmadyk kompleks ionlary, meselem, $[\text{Sr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ kation kompleks ionlarydyr. Nusgawy metalliki we metal däl elementleriň aralyk ýagdaýy eýeleýän amfoter elementler hem kation, hem anion, meselem $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ we $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ kompleks ionlary emele getirýärler.

§ 10.4. Ligandlaryň klaslara bölünüş

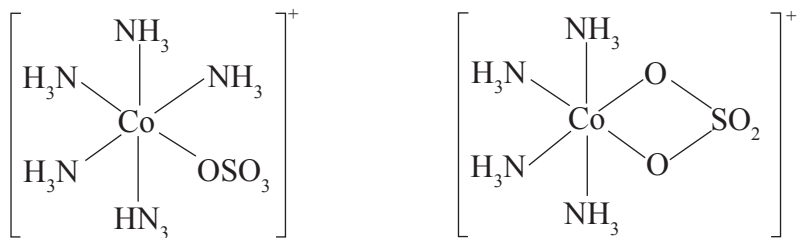
Ligandlar koordinasiýa sferasynda bir ýa-da birnäçe ýer eýeläp, ýagny merkezi atom bilen bir atomyň ýa-da birnäçe atomlaryň üsti bilen birleşip bilýärler. Bu alamat boýunça monodentant, didentant, tridentant, ..., polidentant ligandlar* bolýarlar. Monodentant ligandlar ionlar Cl^- , F^- , OH^- , molekulalar H_3N , H_2O , CO we beýlekilerdir. Bidentant ligandlara, meselem, etilendiaminiň $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (gysgaldylan belgisi *en*) molekulasy degişlidir. Polidentant ligandly komplekslere helat** kompleksleri diýilýär. Aşakda misiň (II) helat däl we helat kompleksleri aşakda getirildi.



Şeýle hem bidentant ligand hökmünde, köplenç, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ionlar we olara meňzeşler çykyş edýär.

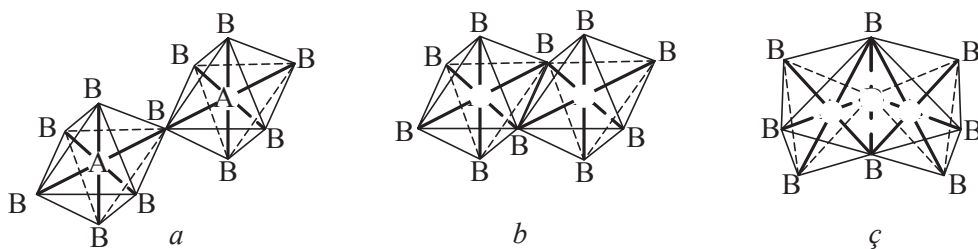
* Latynça *dentalus* – dişi bar diýmekdir;

** ýa-da gysgyç görnüşli, grek sözünde *chelate* – gysgyç.



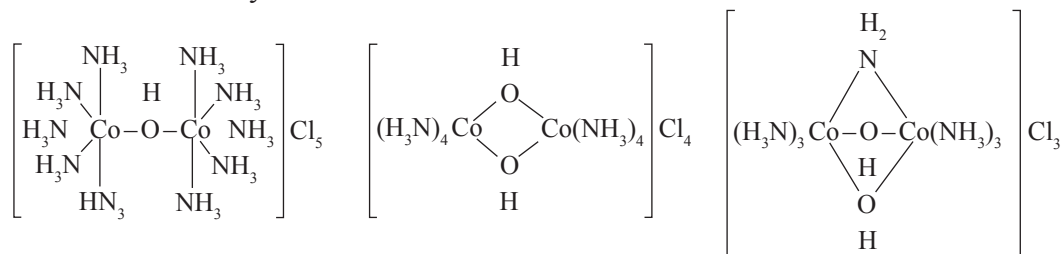
Çepki kompleksde SO_4^{2-} ion monodentant ligand ýaly, sagdakyda bolsa, bidentant ligand hökmünde çykyş edýär.

Ligandlaryň köpüsi köp ýadroly (polimer) komplekslerde köpri görnüşli atomlar (atomlar topary) hökmünde hem çykyş edip bilýärler. Meselem, oktaedriki kompleksleriň (10.1-nji surat) merkezi atomlary bir, iki ýa-da üç atom (atomlar topary)

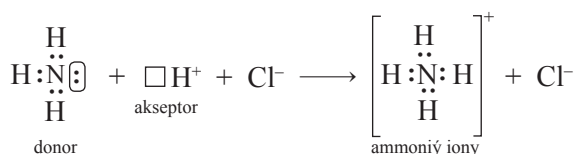


10.1-nji surat. Iki ýadroly kompleksler:
oktaedrler bir (a), iki (b), üç (c) köpri atomlary arkaly birigýärler

arkaly baglanyşyp bilerler. Edil şunuň ýaly ýagdaý kobaltýň (III) aşadaky birleşmelerinde hem bolýar:



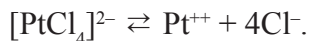
Ligandlar (addendler), esasan, koordinasiýa baglanyşygy arkaly amala aşyrylýar. Meselem, NH_4Cl birleşmesine hem kompleks birleşmesi hökmünde seretmek mümkin. Çünki ol iki elektroneýtral molekuladan aşadaky ýaly emele gelendir:



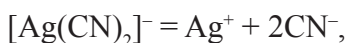
Bu öňden belleýişimiz ýaly, donor-akseptor baglanyşygydyr. Beýleki kompleks birleşmeler hem şu esasyda emele gelýärler. Beýleki duzlar, ýaly, kompleks duzlar-da erginlerde ionlara aşakdaky nusgawy görnüşde dargaýarlar:



Muňa kompleks birleşmäniň *elektrolitiki dissosiasiasynyň birinji basgançagy* diýilýär. Öz gezeginde kompleks ion hem elektrolitiki dissosiasiya sezewar bolýar, ýöne birinji basgançaga garanda gowşak ýagdaýda dissosirlenýär. Meselem:



Muňa bolsa, kompleks birleşmäniň elektrolitiki dissosiasiasynyň *ikinji basgançagy* diýilýär. Onuň geçiş ýagdaýy durnuksyzlyk hemişeligi bilen häsiýetlendirilýär. Meselem, $K[Ag(CN)_2]$ birleşmesiniň kompleks ionynyň



dissosiasiasynyň deňagramlylyk (durnuksyzlyk) hemişeligi K aşakdaka deňdir:

$$K_{[Ag(NO_2)]^-} = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[Ag(NO_2)]^-},$$

bu ýerde $K_{[Ag(NO_2)]^-}$ ululyga, başgaça durnuksyzlyk hemişeligi hem diýilýär, çünki K näçe uly bolsa, şonça-da kompleks ion durnuksyz bolýar. Oňa ters bolan, $1/K_{durnuksyzlyk}$ ululyga bolsa, durnuklylyk hemişeligi diýilýär.

$K_2[PtCl_4]$ ýaly, $K_2[CuCl_4]$ hem neýtral duzlardan $PtCl_2 + 2KCl$ we $CuCl_2 + 2KCl$ gurluşy boýunça alynýar. Bu birleşmeleriň ikisi hem kesgitleme boýunça kompleks birleşmelere degişlidirler, ýöne $K_2[CuCl_4]$ meňzeş içki sferasynyň durnuklylygy pes bolan maddalar *ikileýin duzlar* diýlip atlandyrylýarlar we olar $CuCl_2 \cdot 2KCl$ görnüşde belgilenýärler: belgilemegiň şeýle usuly, adaty, kristallogidratlarda ulanylýar.

Kompleks birleşmeleriniň atlandyrylyşy. Täze nomenklatura görä, kompleks birleşmeleri şu aşakdaky düzgüne laýyklykda atlandyrylýar:

1. Ilkinji nobatda daşarky gurşawy emele getirýän položitel kation bilen birleşýän duzuň aniony atlandyrylýar.

2. Soňra kislota galyndysynyň ady tutulýar we yzyna «o» goşulmasy goşulýar: nitrito; sulfato we ş.m.

3. Eger-de birmeňzeş ligandlaryň sany birden köp bolsa, onda olaryň mukdary grek sanlarynyň aýdylyşy bilen utgaşdyrylýar:

2 – di-; 3 – tri-; 4 – tetra-; 5 – penta-; 6 – geksa-;

7 – gepta-; 8 – okta- we ş.m.

4. Ion däl baglanyşykly kislota galyndydan soňra, neýtral haldaky bolan ligandlaryň ady tutulýar: NH_3 (ammin); H_2O (akwa) we ş.m. Mysal üçin:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	– diamminoargentohlorid;
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$	– nikel geksaamminodigidraty;
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	– kaliý geksahloridoplatinaty;
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	– sulfatogeksaamminokobaltat.

Kompleks birleşmeleri tebigatda giňden ýaýrandyr, olar biologiki proseslerde wajyp ähmiýete eýedirler. Helat kompleksleri – ganyň *gemoglobini* (kompleks emele getiriji Fe^{3+}) we ýaşyl ösümlikleriň *hlorofillerini* (kompleks emele getiriji Mg^{2+}) ýatlamak ýeterlikdir. Kompleks birleşmeler amalyýetde dürli ýerlerde ulanylýarlar. Meselem, helat kompleksleriň emele gelmegi talhy suwlary ýumşatmakda we böwrekdäki daşlary eretmekde ulanylýar; kompleks birleşmeleriniň analitiki himiýanyň amalyýetinde, metallaryň önümçiliginde ähmiýeti örän uludyr.



XI bap. ORGANIKI DÄL HIMIÝA

Organiki däl himiýa – himiki elementler we olaryň emele getirýän sada hem-de çylşyrymly maddalary hakyndaky ylymdyr. *Organiki himiýa bolsa* uglerod elementiniň birleşmelerini öwrenýär. Organiki däl himiýa organiki däl tebigat bilen baglanyşykly bolan geohimiýa, mineralogiýa, petrografiýa, geologiýa ylymlary bilen ýanaşyk gelýär. Organiki tebigaty öwrenýän biohimiýa, biologiýa ylymlary organiki himiýa bilen jebis baglanyşykdaýdylar.

Organiki däl himiýanyň iň esasy wezipeleriniň biri elementleriň atomlarynyň gurluşyny kesgitlemekden, olaryň birleşmeleriniň häsiýetlerini olaryň atomlarynyň gurluşyna baglylykda öwrenmekden, şeýle hem birleşmeleriň düzümini we häsiýetlerini, molekulalaryň gurluşyny öwrenmekden ybarat bolup durýar.

Himiýanyň beýleki pudaklary ýaly organiki däl himiýanyň nazaryýet esasy hökmünde atomistik himiýanyň kanunlary we D. I. Mendeleyewiň periodik kanuny hyzmat edýärler. Atomistik himiýanyň kanunlary himiki öwrülişiklerde maddalaryň agram gatnaşyklaryny kesgitleýär. Elementleriň periodik sistemasy bolsa organiki däl himiýanyň ähli ösüşiniň mizemez düýbüdür. XIX asyryň ahyrynda XX asyryň başlarynda fiziki himiýanyň nazaryýetiniň we usullarynyň organiki däl obýektlerde ulanylmagy organiki däl himiýany ösüşin ýokary basgançaklaryna galdyrdy. Molekulalaryň gurluşyna we himiki baglanyşyga has çuň göz ýetirmeklik kwant himiýasy arkaly gazanyldy. Tebigy radioaktiwligiň öwrenilmegi radioaktiw elementleriň açylmagyna hem-de himiýanyň täze pudagy bolan radiohimiýanyň döremegine getirdi.

Organiki däl himiýada, esasan, himiki derňewleriň iki usuly: analiz we sintez giňden ulanylýar. Eger-de XVIII asyryň ahyrynda himiýanyň esasy wezipesi maddalaryň düzümini kesgitlemeklikden, ýagny analizden ybarat bolan bolsa, onda eýýäm XIX asyryň başynda analiz bilen bir hatarda himikler täze maddalaryň sintezine hem uly üns berip başlaýarlarsa.

XX asyryň ortalaryna çenli belli bolan organiki däl birleşmeleriň sany 50–60 müň töweregi bolupdyr. Bu san organiki maddalaryň sany (1000 000-den gowrak) bilen deňeşdirilende şeýle ujypsyz hem bolsa, organiki däl birleşmeleriň toparlara bölünişi (klassifikasiýasy) heniz juda kämilleşmedikdir. Çünki organiki däl himiýada şindi birleşmeleriň formalarynyň ähli köpdürlüligini we himiki funksiýalaryny öz içine alýan umumy düzgün ýokdur.

Iň möhüm organiki däl birleşmelere elementleriň kislorod, wodorod, galogenler, kükürt, selen, tellur, azot, fosfor, myşýak, uglerod, kremniý, bor bilen emele getirýän birleşmeleri, şeýle hem kislotalar, esaslar we duzlar degişlidirler.

Ikinji jahan urşundan soňky döwürde ýadro energetikasynyň, reaktiw tehnika-nyň ösmegi, ýarym geçiriji materiallaryň ulanylyp başlanmagy organiki däl himiýa-nyň ösüşinde täze tapgyry emele getirdi.

Häzirki zaman tehnikasy üçin seýrek duş gelyän metallar bolan niobiý, titan, molibden, sirkoniý, wolfram, tantal, şeýle hem ýadro energetikasynda ulanylýan käbir seýrek ýer elementleri biçak uly ähmiýete eýedirler. Bu maddalaryň alnyşyny, himiki häsiýetlerini öwrenmeklik häzirki zaman organiki däl himiýasynyň iň wajyp meseleleriniň biridir.

Agyr industriýanyň hem-de oba hojalygynyň ösüşine uly ýardam edýän, esasy himiýa senagatynyň ylmy esasy bolup durýan organiki däl himiýa häzirki wagtda biçak uly üns berilýär.

§ 11.1. Element himiýasy.

Himiki elementleriň ýaýranlygy

Geohimiýa we kosmohimiýa. Berlen himiki elementiň haýsy hem bolsa, bir tebigy sistemadaky (ýyldyzlardaky, Gün sistemasyndaky) ortaça oňusitel mukdaryna onuň ýaýranlygy ýa-da *klark** diýilýär. Elementleriň mukdary, adatça, massa ýa-da atom paýlarynda, %-lerde aňladylýar.

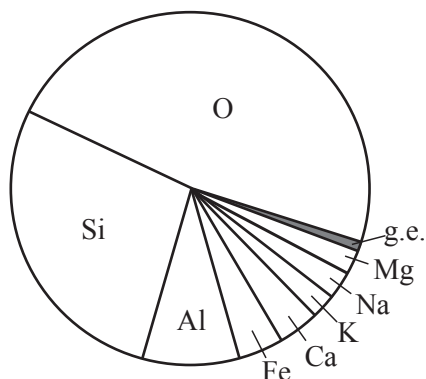
Elementleriň himiki düzümini, olaryň Ýerde ýaýramagynyň we paýlanylmagynyň kanunalaýyklyklaryny geohimiýa öwrenýär. Bu ylmyň ilkinji meselelerini, bu ylma Ýer şarynyň atomlarynyň taryhy baradaky ylym, kosmiki himiýanyň bir bölümi hökmünde garan, W. I. Wernadskiý kesgitledi. Geohimiýanyň soňraky ösüşleri A. Ýe. Fersmanyň, W. M. Goldşmidtň, A. P. Winogradowyň we beýlekileriň işleri bilen jebis baglanyşyklydyr.

Himiki elementleriň kosmosda ýaýranlygy we genezisi *kosmohimiýa* tarapyndan öwrenilýär. Geohimiki barlaglaryň netijelerinden kosmiki jisimler baradaky alnan maglumatlary düşündirmekde peýdalanylýar. Öz gezeginde kosmohimiýanyň maglumatlary geohimiki meseleleri çözmekde ulanylýar.

Ýyldyzlaryň, planetalaryň, dumanlyklaryň himiki düzümi öwrenilende, esasan, spektral analiziň kömegi bilen amala aşyrylýar. Meselem, spektral analiz arkaly (1868 ý.) Günde gelý elementleri ýüze çykaryldy we diňe 27 ýyl geçenden soň, ol Ýerde tapyldy. Spektral analiziň kömegi bilen alysdaky kosmiki jisimleriň düzümi kesgitlenildi.

Ýer gabygyndaky himiki elementler. Ýer gabygynyň düzümine 88 himiki element girýär. Gysga ömürlü tehnesiý, prometiý, astat, fransiý we transuran ele-

* Bu ady 1889-njy ýylda himiki elementleriň köpüsiniň Ýer gabygynda ýaýranlygyny hasaplan amerikan geohimigi F. U. Klarkyň hormatyna A. Ýe. Fersman teklip etdi.



11.1-nji surat. Himiki elementleriň Ýer gabygynda ýaýranlygy (% , massa paýy): g.e – galan elementler

mentleri düýbünden ýok diýen ýalydyr. Ýer gabynda esasylyar hökmünde sekiz element: kislorod kremniý, alýuminiý, natriý, demir, kalsiý, magniý, kaliý bardyr (11.1-nji surat). Olaryň Ýer gabygyndaky umumy mukdary, takmynan, 94,5 *mol* % paýy ýa-da 98,5% massa paýy. Olaryň yzyndan titan, fosfor, wodorod, marga nes gelýär. Beýleki elementleriň düzümi 0,6% massa paýyndan azdyr.

Ýer gabygynda kislorod birleşmeleri agdyklyk edýär. Olardan has köp ýaýrany ähli wajyp dag jynslarynyň esasyňy düzýän silikatlardyr. Karbonatlar mese-mälim az, sulfid we

sulfat minerallary bolsa, ondan hem az ýaýrapdyr. Elementleriň käbirleri tebigatda sap arassa ýagdaýda sada maddalar görnüşinde duş gelýärler. 11.1-nji tablisada elementleriň Ýerde has köp duş gelýän formalary görkezildi.

Himiki tebigatyna baglylykda, elementiň özbaşyna mineraly bolup, beýleki elementler bilen bilelikde gelip biler. Geohimikler elementleri Ýer gabygynda deňölçegli paýlanylyş mahsus bolan elementleriň giň toparyna bölýärler. Şeýle elementlere *pytraňny elementler* diýilýär. Elementiň ýaýranlygy bilen onuň emele getirýän minerallarynyň dürli görnüşliliginiň sany gönüden-göni baglanyşykda bolmaýar. Köplenç, iki elementden az ýaýrany mineralaryň köpsanly dürli görnüşlerini emele getirýär. Meselem, rubidiniň (0,007 *mol* paýy, %) öz mineraly ýok diýen ýalydyr we ol pytraňny element bolup durýar. Şol bir wagtda, deňeşdirilende az ýaýran mis (0,0036 *mol* paýy, %) dürli görnüşli öz mineralaryny emele getirýär, şonuň üçin hem, pytraňny elementlere degişli däl.

Ýer gabygynda hemişe köpsanly himiki prosesler bolup geçýär. Olary seljermek, barlamak we bilmek – mineralaryň, dag jynslarynyň we magdanlaryň nähili we haýsy şertlerde emele gelýändigine düşünmekdir. Bu bolsa, öz gezeginde, gazylyp alynýan peýdaly magdanlaryň has ähtimal bolup biläýjek ýerlerini kesgitlemäge mümkinçilik berýär.

§ 11.2. Sada maddalar we olaryň gurluş häsiýetleri

Şol bir elementiň atomlarynyň utgaşdyrylmagy ýönekeý sada maddadyr. Atomlaryň arasyndaky himiki baglanyşygyň görnüşine görä, sada maddalar metal we metal däl bolup bilerler. Metallar üçin metalliki baglanyşyk, metal däller üçin

11.1-nji tablisa

Elementleriň Ýerdäki görnüşleri, formalary

Li	Be											uglewodorodlar →			H	He*	
silikatlar												↓				gidridler	
Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Cs	Rb	K	B	C	N*	O*	F	Ne*				
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar		boratlar	karbonatlar	nitratlar	oksidlar						
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar		Al	Si	P	S*	Cl	Ar*				
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar						Galidler					
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar						Br					
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar						I					
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar						Xe*					
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar											
silikatlar		silikatlar		silikatlar		silikatlar		</									

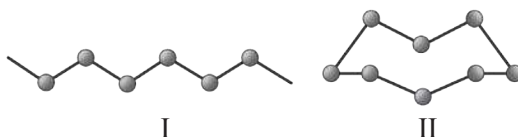
kowalent baglanyşyklar mahsusdyr. Metalliki we metal däl ýönekeý maddalaryň arasynda düýpli tapawut ýokdur. Metallara metala meňzeş, metal dällere bolsa, metal dällere meňzeş sada maddalar ýakyn durýarlar.

Şol bir element sada maddalaryň *allotrop modifikasiýalar* diýlip atlandyrylýan birnäçe görnüşleri bolup bilýär. Häzirki döwürde 400-den gowrak ýönekeý maddalaryň görnüşleri bellidir. *Allotropiýa* hadysasy berlen elementiň sada maddasynyň molekulalarynyň düzüminiň dürlüligi (düzüm allotropiýasy) ýa-da kristallardaky molekulalaryň hem-de atamlaryň ýerleşdiriliş usuly (*formasynyň* (durkunyň) *allotropiýasy*) bilen şertlendirilip bilner. Elementiň degişli allotrop modifikasiýalary emele getirmäge bolan ukyby himiki baglanyşygyň görnüşini, molekulalaryň we kristallaryň gurluşyny kesgitleýän atomyň gurluşy bilen şertlendirilýär.

Mysal üçin, üçünji periodyň elementleri tarapyndan emele getirilen sada maddalaryň görnüşlerine we gurluşlaryna seredip geçeliň. Meselem, VIII toparyň gutarnykly walent gabygy ($3s^23p^6$) bolan *p*-elementiniň *argonyň* molekulasy ($:\ddot{\text{Ar}}:$) bir atomlydyr. Argonyň atamlarynyň arasynda diňe dispersiýalaýyn özaratäsirleşme bolup biler. Şonuň üçin hem, argonyň we onuň analoglarynyň kristallary molekulýar kristallar bolup (3.6-njy *a* surat), ýokary koordinasiýa sany (adaty, kubiki gyraň sentrirlenen ýa-da geksagonal gözenek) bilen häsiýetlendirilýär.

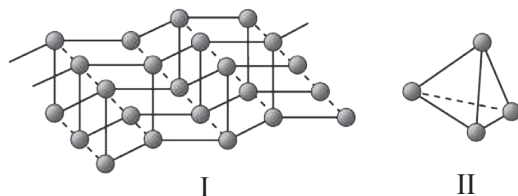
Hlor ($3s^23p^5$) üçin ($:\ddot{\text{Cl}}\cdot$) atamlaryň molekulalar öwürlip, birikmegi diňe bir usulda, hut gantel formalý iki atomly kowalent Cl_2 molekulanyň döremeginiň hasabyna amala aşyp biler. Hloruň kristallary ýoduň kristallaryna meňzeşlikde molekulalar tarapyndan emele getirilýär (3.6-njy *b* surata seret).

Jübüt däl elektronlaryň sanynyň köpeldigiçe elementler üçin düzüm allotropiýasy mümkin bolýar. Meselem, iki sany jübüt däl elektrony bolan *kükürdiň* ($3s^23p^4$) ($\cdot\ddot{\text{S}}\cdot$) atamlary üçin egrem-bugram görnüşli (I) zynjyrlara birikmek has mahsusdyr. Adaty şertlerde muňa molekulanyň sekiz agzaly S_8 halka emele getiren egrem-bugram şekilli zynjyrjagaz görnüşli geometriki formasy (II) laýyk gelýär:



S_8 molekulalardan başga-da, degişli şertlerde kükürdiň egrem-bugram görnüşli açyk S_∞ zynjyrlar we S_6 , S_4 , şeýle hem gantel şekilli S_2 molekulalar hem bolup bilýärler.

Üç sany jübüt däl elektrony bolan *fosforyň* ($3s^23p^3$) ($\cdot\text{P}\cdot$) atamlary piramidal paýlanan baglanyşykly polimer iki ölçegli gatlaklar (I) görnüşinde birigýärler; mundan başga-da, fosforyň atamlary tetraedriki formadaky (II) dört atomly P_4 atamlary emele getirýärler:



Kremniý ($3s^23p^2$) üçin atomyň orbitallarynyň sp^3 gibridleşmegi netijesinde al-maz nusgawy görnüşli (3.4-nji surat) üç ölçegli $Si_{3\infty}$ gurluş has durnuklydyr.

Kremniden alýuminiý elementine we ondan aňryk s -elementler bolan magniý we natriý elementlerine geçilende, walent elektronlaryň sany azalýar, erkin wa-lentli orbitallaryň sany köpeliýär. Bu bolsa, iki merkezli baglanyşygyň berkligini gowşadýar we lokallaşmadyk (bir ýere üýşmedik) baglanyşyklaryň, predelde me-tal baglanyşygyň (elektron gazynyň) emele gelmegine bolan tendensiýany (ymtyl-many) güýçlendirýär.

Metalliki baglanyşygyň doýgun bolmaýandygy we ugrukdyrylan ýagdaýda däldigi sebäpli, metallaryň maksimal dykyz gaplanan koordinasiýalaýyn gözenek-leri bolýar. Himiki tebigaty boýunça dürli-dürli elementleriň metalliki sada mad-dalar üçin kristalliki gözenegiň üç sany nusgawy görnüşi: kubiki gyraňsentirlenen (koordinasiýa sany 12), geksagonal (koordinasiýa sany 12) we kubiki göwrüm sen-trirlenen (koordinasiýa sany 8) gözenekler mahsusdyr (3.5-nji surat).

Metallaryň aglabasy üçin polimorfizm mahsusdyr. Ilkinji nobatda, bu dürli hili metalliki gurluşlaryň kristalliki gözenekleriniň energiýalarynyň golaýdygy bi-len baglanyşyklydyr. Polimorfizm s - we p -elementlere garanda, köplenç, d - we f -elementlerde (esasan hem, $5f$ -elementlerde) ýüze çykýar. Bu d -elementleriň $(n-1)$ d -, ns -, np -ýagdaýlarynyň energetika taýdan ýakynlygy, f -elementleriň $5f$ -, $6d$ -, $7s$ -ýagdaýlarynyň golaýdygy bilen şertlendirilýär.

Şeýlelikde, periodiki sistemada VIII toparyň p -elementlerinden I toparyň s -elementlerine geçilendäki walent elektronlarynyň sanynyň azalmagy mole-kulýar kristalliki gözenekli metal dällerden (Ar , Cl_2 , P_4) atom-zynjyrlý (S_{∞}), atom-gatlakly ($P_{2\infty}$) we atom-koordinasiýalaýyn ($Si_{3\infty}$) gurluşly metal dällere we ondan aňryk metalliki koordinasiýalaýyn kristallara (Al , Mg , Na) kanuny geçişi şertlendirýär.

D.I. Mendeleýewiň periodiki sistemasynyň beýleki periodlarynda hem sada maddalaryň gurluşlary, takmynan, şeýleräk üýtgeýär.

Sada maddalaryň fiziki we himiki häsiýetleri. Gurluşynyň we himiki baglanyşygyň nusgawy görnüşiniň tebigatynyň üýtgemegine laýyklykda sada mad-dalaryň dykyzlygy, ereme we gaýnama temperaturalary, elektrik geçirijiligi we beýleki häsiýetleri hem kanunalaýyk üýtgeýärler. Meselem, argon, hlor we kükürt

gaty halda dielektrik, kremniniň ýarym geçiriji, alýuminiň magniý we natriý bolsa, metalliki geçirijiler bolýarlar.

Sada maddalarda elementiň häsiýetleriniň atom nomerine (belgisine) periodiki baglylygy erkin atomlaryňka garanda çylşyrymlyrak ýüze çykýar. Munuň özi sada maddalaryň häsiýetleriniň elmydama ony emele getirýän atomlaryň tebigaty bilen kesgitlenilmän, eýsem, köp derejede gurluşyna, himiki baglanyşygyň nusgawy görnüşine, molekulara özaratäsirleşmelere, emele geliş şertlerine we beýlekilere baglylygy bilen düşündirilýär.

Periodlaryň başynda sada maddalaryň ereme temperaturalary ýokarlanýar, soňra aşak düşýär. Iň pes ereme temperaturasynda molekulýar gurluşly sada maddalar, aýratyn hem VIII toparyň *s*- we *p*-elementleriniň (asyllý gazlaryň) sada maddalary eýedirler. Adaty şertlerde, molekulýar gurluşly sada maddalar gazlar, suwuklyklar ýa-da otnositel ýeňil ereýän gaty jisimler bolup durýar. Iň eremesi kyn kowalent atom-koordinasiýalaýyn gözenegi bolan almaz we kremnidir.

Metallardan iň ýokary ereme temperatura *d*-elementleriň sada maddalarydyr. Şunlukda, olaryň kristallarynda metalliki baglanyşyk (daşky *s*-elektronlaryň hasabyna) bilen bilelikde bolýan kowalent baglanyşyk (*d*-elektronlaryň hasabyna) ýüze çykýar diýlip çak edilýär. Kowalent baglanyşygyň emele gelmegine gatnaşmaklyk *5d*-elektronlarda iň ýokary derejede ýüze çykýar, şonuň üçin hem, *d*-elementleriň içki toparynda atom nomerleriniň ýokarlanmagy bilen ereme temperaturalary artýar.

Sada maddalaryň standart entropiýalarynyň üýtgemegi periodlarda ereme temperaturanyňka garanda tersine ýüze çykarylýar.

III toparyň bordan başga *p*-elementleri, içki toparyň elementleri, ýagny ähli *d*-we *f*-elementler III–V toparlaryň *p*-elementlerinden Al, Ga, Ge, Zn, Sn we Sb, Te, Po girýär. Şu agzalanlaryndan başgalary metal dällere degişlidirler. Ýöne metallaryň we metal dälleriň arasynda kesgitli araçäk goýmak onçakly bir mümkin hem däl. Elementleriň käbiri iki häsiýetli hem bolup bilýärler.

Metallaryň fiziki häsiýetleri. Metallara mahsus bolan fiziki häsiýetlere, esasan, aşakdakylar degişlidirler:

1. Metallaryň simap bilen fransiden başgasy adaty şertlerde gaty halda bolýarlar. Na, K, Ca, Al we ş.m. ýumşak, metallaryň köpüsi gaty halda bolýarlar. Olardan iň gatylary Cr we W metallardyr.

2. Metallar urlanda, sozulanda we çekilende sünmeklige ukyply bolýarlar, ýagny maýyşgaklyga eýedirler. Olardan kagyzdan ýuka, gyldan inçe süýümleri ýasap bolýar. Deformasiýada, ýagny durk şekili üýtgände, metalda plastlaryň, ionlaryň süýşmegi bolup geçip, şonda olaryň arasyndaky baglanyşyk üzülmeyär, çünki iondaky baglanyşyk emele getirýän elektronlar hem süýşýärler, ýöne ionlaryň arasynda baglanyşyk emele getirmegi dowam etdirilýär.

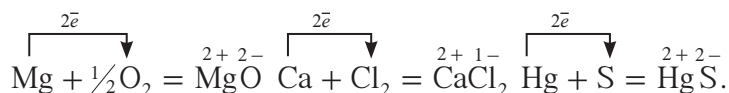
3. Bellibir metal böleginiň göwrümine degişli bolmadyk elektronlaryň («elektron gazynyň») erkin bir ýerden başga ýere geçmegi bilen olaryň elektrik geçirijiligi amala aşyrylýar.

4. Metallaryň ýokary ýylylyk geçirijiligi hem şol elektronlaryň bir ýerden başga ýere ýylylygy bermegi bilen düşündirilýär. Metallaryň optiki häsiýetleri hem, ýagny tutuk ýa-da ýalpyldyly bolmagy hem şolar sebäplidir.

Adaty metalyň elektrik we ýylylyk geçirijiligi näçe güýçli bolsa, şonça hem ýalpyldawuk metallar we olaryň splawlary, özleriniň ýalpyldysy bilen beýleki maddalardan tapawutlanýarlar. Meselem, altyn, kümüş ýaly metallar has ýalpyldawuk bolýar we şonuň ýaly hem geçirijilikleri güýçli bolýar. Olardan soň mis, alýuminiý ýaly metallar durýarlar. Olaryň fiziki häsiýetine dykzlygy (udel agramy), eremek temperaturalary hem degişlidir. Udel agramy boýunça: $d < 5$ bolsa, *ýeňil* (litiý, natriý, magniý, alýuminiý), $d > 5$ onda *agyr metallara* (sink, gurşun, demir, altyn, platina, osmiý we ş.m.) diýilýän toparlara bölünýärler. In pes eremek temperaturasy bolan simapdyr – $-38,86^{\circ}\text{C}$, in ýokarysy wolfram – 3410°C .

Sada maddalaryň himiki häsiýetleri. Adatça, himiki reaksiýalarda metallar gaýtaryjylar hökmünde çykyş edýärler. Metal dälleriň ftordan başgasy hem okislendirijilik, hem gaýtaryjylyk häsiýetlerini ýüze çykaryp bilýärler. Şunlukda, sada maddalaryň toparlardaky we içki toparlardaky gaýtaryjylyk we okislendirijilik işjeňliginiň üýtgemeginiň tebigaty düýpli derejede reaksiýa boýunça täsirleşme reagentiniň tebigatyna we reaksiýanyň geçiş şertlerine bagly bolup durýar. Adatça, baş içki toparlarda umumy tendensiýa ýüze çykýar: elementiň atom tertip nomeriniň ulalmagy bilen metal dälleriň okislendirijilik häsiýetleri gowşayar, metallaryň gaýtaryjylyk häsiýetleri güýçlenýär.

Himiki häsiýetleri nukdaýnazardan metal diýip okislenme-gaýtarylma reaksiýalarda diňe elektron bermeklige ukyply elementlere aýtmak bolýar. Her dürli himiki reaksiýalara gatnaşmaga metallar ukyply bolup, şonda diňe öz elektronyny neýtral atomdan bermäge ukyplydyrlar, ýagny diňe gaýtaryjylar bolup hyzmat edýärler:



Şulardan görnüşi ýaly, metallar elementar okislendirijiler bilen reagirleşende gaýtaryjy bolýar.

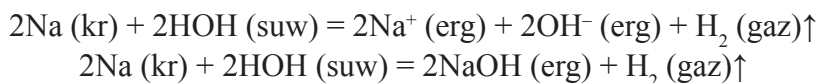
Sada maddalaryň çylşyrymly maddalar bilen özaratäsiri. Metallar çylşyrymly maddalar bilen hem gaýtaryjy hökmünde täsirleşýärler.

a) suw bilen täsirleşmeler. Himiki prosesleriň, köplenç, suw gurşawynda geçýändigi sebäpli, sada maddalaryň suwa we suw erginlerine bolan gatnaşygyny bilmek örän wajypdyr.

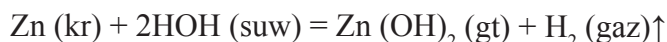
Suwuň himiki özboluşlylygy onuň hem okislendiriji, hem gaýtaryjy bolup, şeýle hem kompleks emele gelme proseslerinde ligand hökmünde çykyş edip bilýändigindedir.

Sada maddalaryň himiki tebigatyna baglylykda, suw bilen aşakdaky täsirleşmeler bolup biler.

1) sada maddalaryň wodorodyň bölünip çykmagy we gidratirlenen kationlaryň emele gelmegi bilelikde geçýän suw bilen okislenmegi. Suw üçin ($\text{pH}=7$ bolanda) $2\text{H}^+(\text{erg}) + 2\bar{e} = \text{H}_2(\text{gaz})$ sistemasynyň elektrod potensialy $E_{298} = -0,414 \text{ V}$. Diýmek, suwdan wodorodyň bölünip çykmagy elektrod potensialy $-0,414 \text{ V}$ -a garanda has otrisatel baha bilen häsiýetlendirilýän metallar bilen özaratäsirleşmelerde bolýar.

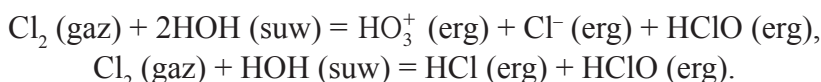


Görkezilen täsirleşmeler has işjeň metallara: aşgar we aşgar-ýer metallar üçin mahsusdyr. Olara aşgar metallary: Na, K, Rb, Cs, aşgar-ýer metallary: Ca, Ba ýaly metallar degişlidir. Eger-de reaksiýanyň netijesinde emele gelýän gidroksid suwda ereýän bolsa, reaksiýa bellibir bildirip duran tizlikde geçýär. Metalyň üst-ýüzünde eremeýän (ýa-da az ereýän) gidroksidiň emele gelmegi bolsa, reaksiýanyň togtamagyna getirýär, meselem:



Himiki prosesin özaratäsirleşme önümleriniň hasabyna haýallamagyna (ýa-da doly togtamagyna) *passiwirleme* diýilýär.

2) sada maddalaryň gidratirlenen anionlaryň emele gelmegi bilen bilelikde disproporsionirlenmegi:

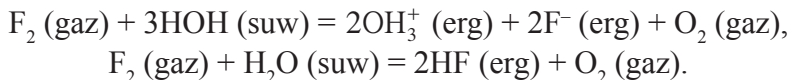


Görkezilen mehanizm boýunça suw bilen has elektrootrisatel elementleriň (Cl, Br, I) sada maddalary özaratäsirleşýärler.

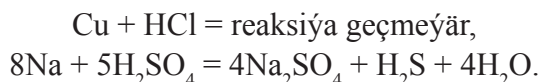
3) kislorodyň bölünip çykmagy we gidratirlenen anionyň emele gelmegi bilen geçýän sada maddanyň suw bilen gaýtarylmagy.



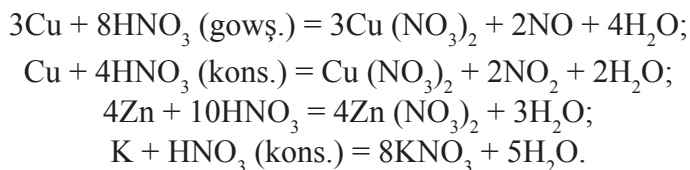
sistemanyň okislenme-gaýtarylma potensialy ($\text{pH}=7$ bolanda) $E_{298} = 0,82 \text{ V}$. Görkezilen mehanizm boýunça elektrod potensialy $E_{298} = 2,87 \text{ V}$ bolan fluor özaratäsirleşýär:



b) kislotalaryň täsiri. Metallaryň köpüsi kislotalar bilen ýokary temperatura-da reagirleşýärler, meselem:



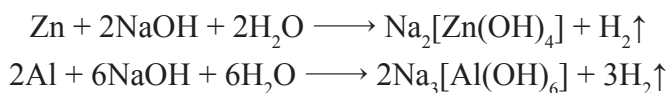
Azot kislotasy bilen metallar täsirleşende, adatça, wodorod bölünip çykmaýar, metalyň işjeňligine we kislotanyň konsentrasiýasyna baglylykda dürli maddalar emele gelýär.



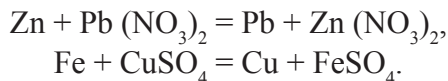
Käbir himiki durnukly metallar hiç bir kislotada eremese-de, kislotalaryň garyndysynda ereýärler. Meselem, altyn HCl ýa-da HNO_3 eremeýär, ýöne «patyşa aragy» diýlip atlandyrylýan $3\text{HCl} + \text{HNO}_3$ garyndysynda ereýär:



ç) aşgarlar bilen täsirleşmeler. Amfoter oksidleri ýa-da gidroksidleri emele getirýän metallar (Al, Sn, Zn) aşgaryň suw ergininde ereýärler:



d) duzlaryň erginleri bilen täsirleşmeler. Metallaryň gaýtartyjylyk ukyplary dürli-dürli bolýarlar. Şonuň üçin hem, işjeň metallar, işjeň däl metallary olaryň duzlaryndan gysyp çykarýarlar:



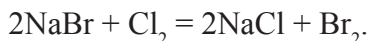
Splawlar. Ýokary temperaturalarda gyzdyrylyp eredilen metalda başga metallar eräp bilýärler. Şol erginler sowadylanda metallaryň garyndysy *splawlar* emele gelýär. Splawlaryň häsiýetleri olaryň düzümine girýän metallaryňkydan tapawutlanýarlar, meselem: 99% misden we 1% berilliden durýan splawyň gatylygy misiňkiden 7 esse (gaty) ýokarydyr. Meselem, 50,1% wismutdan, 24,9% gurşundan, 14,2% galaýydan we 10,8% kadmiden durýan splawyň eremek temperaturasy $65,54^\circ\text{C}$, ýöne şol şertlerde misden durýan splawyň eremek temperaturasy 217°C , gurşunyňky $327,4^\circ\text{C}$, galaýynyňky $231,9^\circ\text{C}$, kadminiňki $320,9^\circ\text{C}$. Adaty şertlerde aýratynlykda alnan sink, alýuminiý we mis suw bilen reagirleşmeýär, ýöne 50% misden, 45% alýuminiden we 5% sinkden duran splaw suw bilen wodorody

bölüp çykarmak bilen reagirleşýär. Splawlaryň häsiýetleri dürli-dürlüdür. Olar gaty, ýumşak, aňsat ereýän, kyn ereýän, kislota, aşgara durnukly bolýarlar. Şu häsiýetleri üçin splawlar halk hojalygynda giňden ulanylýarlar. Iň köp ulanylýan splawlar demriňki we alýuminiňkidir.

Metallaryň tebigatda duş gelşi we olaryň esasy alnyş ýollary. Himiki elementleriň agdyklyk edýän köplügi Ýerde birleşme görnüşde gabat gelýärler. Metallar, esasan, tebigatda erkin däl-de, köplenç, birleşmeler, oksidler (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Al_2O_3), sulfidler (Cu_2S , FeS_2 , ZnS , PbS), sulfatlar (BaSO_4 , CaSO_4 , MgSO_4), hloridler (NaCl , KCl), karbonatlar (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 , ZnCO_3), fosfatlar $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, nitratlar (NaNO_3 , KNO_3), silikatlar, alýumosilikatlar ($\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2$), meýdan şpaty $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, toýun we ş.m. görnüşinde duş gelýärler. Erkin görnüşde, işjeň däl metallar: mis, simap, altyn, platina duşýarlar. Bu tebigy birleşmelerden metallary almak bilen *metallurgiýa* meşgullanýar. Bu prosesler okislenme-gaýtarylma reaksiýalaryna esaslanýarlar. Elementiň okislenme derejesiniň alamatyna baglylykda, onuň sada maddasyny çylşyrymly maddadan okislenme ýa-da gaýtarylma arkaly alyp bolýar. Okislenmäni birleşmelerdäki okislenme derejesi otirisatel elementleriň sada maddalaryny, gaýtarylma birleşmelerinde položitel okislenme derejesini ýüze çykarýan elementleriň sada maddalary alynýar.

Okislenme-gaýtarylma proseslerini himiki ýa-da elektrohimiiki usulda, şeýle hem birleşmeleri termiki dargadyp amala aşyrylýar.

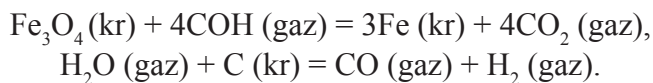
Sada maddalary almagyň himiki usullary. Birleşmeleriň himiki *okislenmegi* tehnikada, meselem, brom we ýod ýaly ýokary elektrootirisatel elementleriň sada maddalaryny almakda peýdalanylýar:



Tejribehanalarda bu usul bilen hlor alynýar:

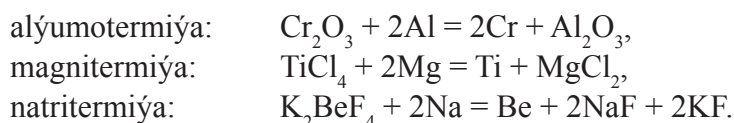


Himiki *gaýtarylma*da gaýtaryjy hökmünde, köplenç, kömür ýa-da uglerodyň (II) oksidi ulanylýar. Şeýle usulda demir (domna prosesinde), wodorod we reňkli metallaryň köpüsi (galaýy, gürşun, sink we beýlekiler) alynýar:



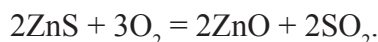
Gaýtaryjy hökmünde wodorod hem ulanylýar. Ilkibaşdaky maddanyň wodorod arkaly gaýtarylmagy alynýan sada maddanyň iň ýokary arassalygyny üpjün edýär. Wodorod arkaly gaýtarylma, meselem, wolframý WO_3 -den, örän arassa demri onuň oksidlerinden, asyly metallaryň käbirlerini (NH_4ReO_4 -den Re, $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ -dan Os) almak üçin ulanylýar.

Häzirki döwürde *metallotermiki* usullar has giň ýaýrady. Bu usullarda gaýtaryjy hökmünde alýuminiý, natriý, kalsiý we beýlekiler ýaly işjeň metallar ulanylýar. Aşakda metallotermiki mysallaryň käbiri getirildi:



Metallotermiýa usuly ilkinji gezek N.N. Beketow (1865) tarapyndan tekliplendi.

Köplenç, metallaryň alnyşy olaryň tebigy magdanlarda degişli işlemeden soň alnan oksidleriniň gaýtarylmagyna syrykdyrylýar. Eger-de ilkişadaky magdan sulfid minerallary bolsa, onda olar okislendiriş ýakylmasyna sezewar edilýär, meselem:



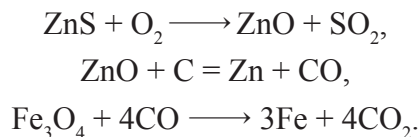
Metallurgiýanyň ýaňy-ýakynda dörän täze ugry *hlorlaýyn metallurgiýa* diýlip atlandyrylýar. Bu usulda magdanlar hlorirlenmä sezewar edilýär we gerek metallar çig maldan hloridler görnüşinde çykarylyp alynýar. Hloridler bölünýär we soňra gaýtarylma sezewar edilýär. Şeýle usulda, hususan-da, titan we beýleki metallar alynýar.

Metallurgiýada tebigy birleşmelerden metallary almak, esasan, 3 topara bölünýär: *pirometallurgiýa*, *gidrometallurgiýa* we *elektrometallurgiýa*.

Sada maddalaryň ýokary temperaturalarda amala aşyrylýan usullaryna *pirometallurgiki usullar* diýilýär. Okislenme-gaýtarylma birleşmeleriň termiki dargamagynda amala aşyrylýar:



Munda metallary, esasan, olaryň oksidlerinden dürli gaýtaryjylary ulanyp ýokary temperaturada gaýtarylyp alynýar. Eger-de gaýtaryjy uglerod ýa-da uglerodýň okisi bolsa, onda oňa karbotermiýa diýilýär. Ilki ony ýakmak bilen okside öwürüp, soň oksiden gaýtarylyp alynýar.

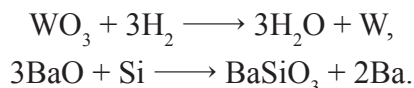


Şeýle usul bilen çöýün, polat öndürilýär.

Eger-de gaýtaryjy metal bolsa, onda şeýle usula metallometriýa (magnitermiýa, alýuminotermiýa) diýilýändigini belläp geçipdik.



Gaýtaryjy hökmünde käte metal däller hem peýdalanylýar:



Sada maddalaryň arassalanmagy birleşmeleriň alynmagyna we soňraky termiki dargadylmagyna esaslanýar. Metallary (esasan, *d*-elementleri) arassalygyň örän ýokary derejesine çenli arassalamakda, köplenç, giňden ulanylýan usul *iodid usuly* (*iodid rafinirlenmesi*) diýlip atlandyrylýan usuldur. Bu usul otnositel pes temperaturalarda ýoduň metallary okislendirýändigine, ýokary temperaturalarda bolsa, emele gelen iodidiň dargaýandygyna esaslanýar.

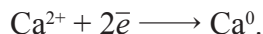
Aýratyn arassa maddalary almak üçin *zonalaýyn* (zolaklaýyn) *eredilme* ulanylýar. Madda, meselem, dörtgyraň pürsjagaz görnüşindäki metal, gapda ýerleşdirilip, ol şol gabyň bir ujundan ereýänçä gyzdyrylýar. Garyndylar rasplawda gaty maddakysyna garanda gowy ereýärler, şonuň üçin hem, olar rasplawda konsentirlenýärler. Gyzdyryş çeşmesini gabyň uzaboýuna süýşürilende, rasplawa öwrülen metalyň zonasy hem garyndylar bilen bilelikde süýşýär. Şeýlelikde, garyndylar pürsjagazyň ujunda jemlenýär (konsentirlenýär). Gyzdyрма zonasyndan çykan metal kristallaşýar. Pürsjagazyň garyndyly uýy kesilip aýrylýar. Metalyň ereme (rasplawa öwrülme) we kristallaşma proseslerini gaýtalap, metaly has ýokary arassalyk derejesine ýetirip bolýar.

Gidrometallurgiýa – ilki metalyň tebigy birleşmesini eredijilerde (kislotalarda we ş.m.) eredip, suw erginine geçirip, soňra şondan gaýtaryp almak usulydyr.



Şu usul bilen, esasan, altyn, kümüş, sink, uran we ş.m. metallar alynýar.

Sada maddalary almagyň elektrohimiiki usullary *elektrometallurgiýada* giňden ulanylýar. Bu usullarda gaýtaryjy hökmünde elektrik togy ulanylýar. Elektrohimiiki okislenmegiň we gaýtarylmagyň prosesleri birleşmeleriň rasplawlarynyň ýa-da erginleriniň elektrolizinde elektrodlarda amala aşyrylýar. Elektrohimiiki okislenme (anod okislenmesi) arkaly fluor, hlor we kislorod alynýar. Elektrohimiiki (katod) gaýtarylmasynyň kömegi bilen degişli birleşmelerden aşgar, aşgar-ýer metallaryny, alýuminiini we beýlekileriň käbirleri alynýar, meselem:



Degişli birleşmeleriň elektroliziniň kömegi bilen wodorod we Zn, Cu, Ni, Co we beýlekiler ýaly *d*-elementleriň aglabasynyň sada maddalaryny almak bolýar. Elektrohimiiki gaýtarylma başga usullar arkaly alnan «çig» metallary (Cr, Ni, Zn, Ag, Sn) rafinirlmekde (arassalamakda) hem, peýdalanylýar. Elektrolitiki rafinirle-

mekde anod hökmünde «çig» metal ulanylýar, elektrolit hökmünde bolsa, berlen elementiň degişli birleşmesi ulanylýar.

Elektroliziň režimini saýlap almaklyk elektrodlarda amala aşýan degişli reaksiýanyň elektrod potensiallarynyň bahasyndan ugur alyp geçirilýär.

Metallaryň ýene-de bir häsiýeti ol hem daşky sredanyň täsiri astynda zaýalanmagy, poslamagy, ýagny korroziýasydyr.

Sada maddalaryň bölünilişi we olaryň boş jynsdan aýrylyşy. Tebigatda duşgelyän sada maddalaryň bölünilişi diňe bir himiki ýol bilen däl-de, eýsem, *fiziki* we *mehaniki usullar* arkaly amala aşyrylýar.

Bölmegin fiziki usullary maddalaryň fiziki häsiýetleriniň, meselem, dürli ereýjiligiň, gaýnama, ereme we doňma temperaturalarynyň, adsorbirlenmesiniň tapawutlanmagyna esaslanýar. Fiziki usullardan, esasan, fraksiýalaýyn kowma, doňdurma arkaly; absorbsiýanyň we adsorbsiýanyň we beýlekileriň kömegi bilen bölme usullaryndan peýdalanylýar.

Fraksiýalaýyn kowma, meselem, suwuk howadan azoty we kislorody almakda ulanylýar. Bu usul suwuk azotyň we kislorodyň gaýnama temperaturalarynyň tapawutlanmagyna esaslanýar: kislorodyňka garanda has pes gaýnama temperaturasynda eýe bolan azot, ilkinji bolup, suwuk howadan gaýnap çykýar, munuň netijesinde bolsa, suwuk howanyň kislorod bilen baýlaşmagy bolup geçýär. Suwuk howany köp gezekläp suwuklandyryp we bugaradyp, arassa azot we kislorod almak bolýar. Inert gazlar gaz garyndylaryndan hut şu usul bilen hem alynýar.

Doňdurmaklyk usuly tebigy gaz garyndylaryndan wodorody we gelini bölüp almakda peýdalanylýar. Bu garyndylar sowadylanda, maddalar dürli temperatura-larda suwuk we gaty hallara geçýärler. Has pes temperaturalarda gaýnaýan maddalar bolan wodorod we geliý gaz görnüşindäki ýagdaýda galýarlar.

Mehaniki usullara mysal hökmünde altynyň we almazyň magdanyny suw bilen ýuwup, boş jynsdan aýryp alynmagyny getirip bolar. Bu ýagdaýda bölünme alynýan maddanyň we boş jynsyň dykzlyklarynyň dürlüligine esaslanýar.

§ 11.3. D.I. Mendeleyewiň periodiki kanuny

Himiýanyň we käbir beýleki tebigy bilimleriň nazaryýet esasyňy periodiki kanun tutýar. Ony 1869-njy ýylyň mart aýynyň 1-ine genial rus alymy D. I. Mendeleyew açýar. Ol kanun tötänleýin açylman, ol beýik alymyň köp ýyllar boýy arzuwlan çuňňur gözlegleriniň we genial akylynyň önümidir. Bu kanuny we onuň esasynda himiki elementleriň periodiki sistemasyny düzmeginiň esasy üç sany çeşmesi bardyr:

1. D. I. Mendeleýewiň özünden öňki alymlaryň elementleri sistemalaşdyrmak boýunça eden işlerini öwrenmegi. Ondan öň elementleriň sistemasyny düzmäge dürli ýurt alymlarynyň 100-den gowragy synanyşýar. Ilki XVIII asyryň ahyrynda A. Lawuazwýe, soňra Ý. Bersellius elementleri metallara we metal dällere bölüp, elementleriň ilkinji klassifikasiýasyny döredýärler. Himiki elementler baradaky maglumatlaryň barha köpelmegi XIX asyryň ikinji ýarymynda olary bellibir klaslara bölmegi talap edip başlaýar. Bu ugurda Fransiýada A. E. B. Şankurtua, Germaniýada Lotar Ýu. Meýer we I. W. Debereýner, Angliýada Ž. A. K. Nýulends we beýleki alymlar has işjeň işleýärler. Olar elementleri atom massalarynyň artmagy tertibinde ýerleşdirenlerinde, olaryň himiki häsiýetleriniň gaýtalanýandyklaryny görüpdirler. Meselem, Nýulends elementleri atom massalarynyň artmagy tertibinde ýerleşdirende, sekizinji elementiň häsiýetleriniň birinji elementiň häsiýetlerine meňzeşdigini belläpdir. Bu kanunalaýyklyga ol *oktawalar kanuny* diýip, at berýär. Muny ol saz oktawasynda hemişe sekizinji notanyň täze oktawany başlaýandygyndan ugur alyp, şeýle atlandyrypdyr. Soňra 1817-nji ýylda I. Dobreýner, elementleri tebigy meňzeşligine görä üç-üçden triadlara bölýär (Li, Na, K ýa-da Ca, Sr, Ba). Şonda ol üç meňzeş elementiň arasynda orta elementiň atom massasynyň iki gyraky elementleriň atom massalarynyň orta arifmetiki bahasyna deňdigini görüpdir. Şankurtua bolsa elementleri atom massalarynyň artmagy tertibinde wintniň çyzygy şekilinde ýerleşdiripdir. Şonda meňzeş elementler biri-biriniň aşagynda ýerleşipdir. D. I. Mendeleýewden öňki alymlar, meselem, 1864-nji ýylda L. Meýer hem elementleri olaryň atom massalarynyň artmagy görnüşinde ýerleşdirip, alty sany meňzeş häsiýetli elementleri biri-birine ýakynlygyna görä aýratyn toparlara, Nýulends bolsa, olaryň birleşmeleriniň häsiýetleri we atom agramlary boýunça ýedi elementli toparlara bölýärler. Elementleri sistema salmak boýunça. Dýuma, A. Şankurtua, U. Odling, G. Genrihs we başga-da köp alymlar synanyşyklar edipdirler. Ýöne, olar periodik kanuny açyp, himiki elementleriň tebigy, hakyky sistemasyny düzmäge gelip ýetmändirler. Ony açmaklyk we düzmeklik beýik rus alymy D. I. Mendeleýewe miýesser edýär.

2. 1860-njy ýylda Karlsrue şäherinde geçen himikleriň Halkara kongresiniň geçirilmegi. Edil şol döwürde Germaniýada dissertasiýa işini ýerine ýetirip ýören D. I. Mendeleýew kongresiň işine gatnaşýar we şol ýerde ol Kannissaronyň atom agyrllygy meselesi baradaky çykyşyny diňleýär. Şeýle hem ol şol ýerde Meýeriň we beýlekileriň işleri bilen içgin tanyşýar. Ol gurultaýda «atom massasy» we «himiki element» diýen düşüňjeleriň arasy aýyl-saýyl edilip, atom massasynyň halkara birligi kabul edilýär. Şondan soň Russiýa gaýdyp gelip, elementleriň toparlara bölünüşini (klassifikasiýasy) bilen iş salşyp başlaýar. D. I. Mendeleýew periodik sistemasyny düzmek üçin atomyň baş häsiýetlendiriji hökmünde atom massasyny saýlap alýar. Mendeleýew bu barada: «maddalaryň hemme beýleki häsiýetleri, onuň bir häsiýe-

tine – atom massasyna garaşly bolmalydyr» diýip, ýazýar. Şonuň üçin hem, ol himiki elementleriň sistemasyny düzmek üçin, atom massasyny saýlap alyp, şonuň esasynda bolsa, periodiki sistemany düzüpdir. Ol elementleri atom agyrlyklarynyň artmagynda ýerleşdirip, meňzeş häsiýetli we şol bir walentilige eýe bolan elementleri periodlara bölýär. Şeýlelikde, ol 1869-njy ýylda periodik sistemasyny we tablisasyny çap etdirýär. Şol sene hem periodik sistemanyň açylan senesi hasaplanýar. Netijede, ol şu periodik kanuny açýar: *sada jisimleriň häsiýetleri, şeýle hem elementleriň birleşmeleriniň häsiýetleri we görnüşleri elementleriň atom agyrlyklarynyň ululyklaryna periodik baglylykda bolýarlar.*

Şeýlelikde, ol häzirki zaman elementleriň periodik sistemasyny açýar.

3. D.I. Mendeleyewiň häzirki wagtda hem öz mazmunyny-gymmatyny ýitirmedik okuw kitaby bolan «Himiýanyň esaslary» diýen işiniň ýazylymagy.

D.I. Mendeleyew şol wagtyň belli bolan 63 elementini atom agyrlyklarynyň artmagy tertibinde, meňzeşligi boýunça olary biri-biriniň aşagynda ýerleşdirýär. Dik, ýagny wertikal ugurda ýerleşýän elementlere *toparlar* diýip at berýär. Şol bir toparda diňe özara meňzeş elementler ýerleşdirilýär. Şeýdip, 8 topar alýar. Eger-de atom agyrlыgy boýunça dogry gelmeýän hem bolsa, ol elementiň himiki häsiýeti boýunça öz meňzeş elementleriniň toparyna goşupdyr. Meselem, atom agramy kiçi hem bolsa, kaliý argondan soň ýerleşdirilýär. Tellur hem atom agyrlыgynyň uludygyna garamazdan, ýoddan öň ýerleşdirilýär. Şeýlelikde, ol ähli elementleri 7 *periodda* ýerleşdirýär. Her period +1 okislenme derejeli in işjeň metaldan başlap, hiç walentligi bolmadyk inert elementinde tamamlanýar. Ol atom massasyny esasy elementleriň üýtgemeýän häsiýeti hökmünde almak bilen, olar massalaryň artyş tertibinde ýerleşdirilende, hem-de olaryň özleriniň we birleşmeleriniň (oksidleriniň) häsiýetleri deňeşdirilende, häsiýetleriniň metallik häsiýetden metal dällik häsiýete çenli yzygiderli üýtgeýänligini we 7 elementden soň gaýtalanýanlygyny görýär. Şeýle periodiki üýtgame litiý bilen ftoruň ýa-da magniý bilen hlоруň arasynda, kalsiý bilen bromuň, stronsiý bilen ýoduň arasynda näçe element ýoklugyna garamazdan bolup gelýänliginiň üsti açylýar. Şunlukda, elementleriň birleşmeleriniň häsiýetleri hem şonuň ýaly gaýtalanýar. Meselem, litiniň oksidi Li_2O bolsa, onda Na, K, Rb, Cs elementleriniň oksidleri hem Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O görnüşde bolýar.

Netijede, D.I. Mendeleyew periodik kanuny açýar we ony aşakdaky ýaly kesgitleýär: *ýönekeý maddalaryň – jisimleriň häsiýetleri, şeýle hem elementleriň birleşmeleriniň formalary we häsiýetleri elementiň atom agramynyň ululygyna periodiki tabynlykda bolýar.*

Häzirki wagtda emeli alnan elementler bilen bilelikde jemi 105 element bellidir. Şolaryň 79-sy metaldyr, galanlary gaz halyndaky elementler, galogenler we beýleki metal däl elementlerdir. Şol elementleriň we olaryň birleşmeleriniň häsiýet-

lerini, alnyşsny, ulanylyşsny we beýleki taraplaryny öwrenmek organiki däl himiýanyň, ýagny elementleriň himiýasynyň paýyna düşýär.

Periodiki sistemanyň ähmiýeti. Periodiki sistema himiýanyň soňraky ösüşine özüniň uly täsirini ýetirdi. Ol diňe bir himiki elementleriň sazlaşykly tertipdäki sistemasyny emele getirýändigini we olaryň biri-birleri bilen jebis baglanyşykda-dygyny görkezýän ilkinji tebigy klaslara bölünüş bolman, eýsem, soňraky ylmy barlaglara kuwwatly goldaw bolup hyzmat etdi.

Periodiki sistemany-tablisany düzmegiň üstünde D. I. Mendeleyew 1869-njy ýyldan 1905-nji ýyla çenli işleýär. Periodiki kanunyň açylan döwründe diňe 63 element belli bolup, elementleriň köpüsi bolsa, näbelli eken. Meselem, dördünji periodyň elementi skandiý näbellidi. Olaryň birnäçesiniň atom massalary, walentligi ýalňyş kesgitlenen eken. Meselem, periodiki kanuny açylança, berilliý üç walentli hasap edilip, onuň oksidi hem Be_2O_3 diýlip hasaplanylýar. Berilliniň atom massasy 13,5 deň diýlip kabul edilýär. Şondan soň D. I. Mendeleyew periodiki kanuna we sistema esaslanyp onuň walentligi iki we atom massasyny 9 diýip kabul edýär. Sebäbi, berilliniň hem-de magniniň häsiýetleri meňzeş bolup çykýar. Şunuň ýaly häsiýet meňzeşligini uranda, wolframda we molibdende hem görüp, ol uranyň atom agramyny 120-den 240-a ýetirýär. Periodiki sistemasyny düzende we elementleriň periodik sistemada ýerleşýänlerini kesgitleme, D. I. Mendeleyew elementleriň birleşmeleriniň himiki häsiýetine uly üns berýär. Şonuň üçin hem, atom agramynyň artyş tertibinden çykmagyna garamazdan, käbir elementleri, meselem, kaliý bilen argony, ýod bilen tellury, kobalt bilen nikeli olaryň häsiýetlerine görä, ýerlerini çalşyryp ýerleşdiripdir.

Şeýlelikde, D. I. Mendeleyew öz döwründe näbelli elementleriň açylmalydygy, käbir elementleriň bolsa, atom agyryklarynyň düzedilmelidigi, görnüşli metallaryň häsiýetlerinde görnüşli metal dälleriň häsiýetlerine geçilende düýpli tapawudyň bolmaly daldigi barada netije çykarýar. Elementleriň ähli häsiýetleriniň periodik kanuna laýyklykda gaýtalanmagy birnäçe nätakyk atom massalary düzetmäge, heniz açylmadyk elementleriň bardygyny we olaryň häsiýetlerini önünden aýtmaga mümkinçilik berýär. Meselem, ol şol wagt entek açylmadyk 32-nji nomerdäki germaniý elementiniň häsiýetlerini ýokary takyklykda önünden aýdýar. Şeýlelikde, ön bitertip we pytraňňy bolan ähli elementler ylmy esasyda täze sistema eýe bolýarlar.

D. I. Mendeleyew öňdengörüjilik bilen, şol wagt entek açylmadyk 8 elementiň ýerini goýup, olaryň köpüsiniň häsiýetlerini ýazyp gidipdir. Şol elementleriň üçüsi – onuň ekalýuminiý, ekasilisiý we ekabor diýip atlandyran elementleri entek ol dirikä açylýar we olaryň häsiýetleri dogrudan hem, gabat gelýär. Şolardan ilkinjisi ekalýuminiý 1870-nji ýylda fransuz himigi Lekok de Buabouran tarapyndan açylyp, Fransiýanyň köne ady bolan, galliý adyna eýe bolýar, ikinjisi – ekasilisiýa 1886-njy

ýylda nemes alymy Winkler tarapyndan açylyp, germaniý at berilýär, üçünjisi – ekabor şwed alymy L. F. Nilson tarapyndan açylyp, skandiý diýlip atlandyrylýar.

D.I. Mendeleyewiň genial öňden görüjiligine baha bermek üçin 11.2-nji tablisada onuň 1871-nji ýylda ekasilisiý diýip atlandyran elementi barada öňünden aýdan häsiýetlerini 1886-njy ýylda açylan germaniniň häsiýetleri bilen deňeşdirildi.

11.2-nji tablica

Ekasilisiniň häsiýetleri	Germaniniň häsiýetleri
Ekasilisiý Es – güýçli yssyda uçup gitmäge ukyply eregen metal	Germaniý Ge, takmynan, 960 °C-da ereýän, has ýokary temperaturalarda uçup gidýän çal metal
Es-niň atom agyrlыgy 72-ä golaý	Ge-niň atom agyrlыgy 72,59
Es-niň udel agramy, takmynan, 5,5	Ge-niň dykыzlygy 20 °C-da 5,35 g/sm ³
Ekasilisiniň oksidi – EsO ₂ ýeňil gaýtaryl-maly	GeO ₂ kömür ýa-da wodorod arkaly metala çenli ýeňil gaýtarylýar
EsO ₂ -niň udel agramy 4,7-ä golaý bolar.	GeO ₂ -niň dykыzlygy 18 °C-da 4,703 g/sm ³
EsCl ₄ – takmynan, 90 °C-da gaýnaýan su-wuklyk; onuň udel agramy 1,9-a golaý	GeCl ₄ – 83 °C-da gaýnaýan suwuklyk; onuň dykыzlygy 18 °C-da 1,88 g/sm ³

Soňra 1893-nji ýylda argon, 1895-nji ýylda geliý, 1898-nji ýylda neon, kripton we ksenon diýlip atlandyrylan inert gazlary açylandan soň, D. I. Mendeleyew olary nolunjy topara teoriýada ýerleşdirenden soň, görnüşli metal dällerden metallara geçiş aralygy doldurýar. Şeýlelikde, şol wagtda belli bolan elementlere we olaryň aralarynda ýerleşmeli näbelli elementlere hem periodik sistemada ýer goýulýar. Şonuň üçin hem, 1905-nji ýylda D. I. Mendeleyew «Periodiki kanuna ähtimal dargamak howpy abanmaýar, oňa üsti ýetirilmeklik we ösüş wada edilýär» diýip ýazýar. Elementleriň gutarnykly tablisasyny hem D. I. Mendeleyew 1905-nji ýylda düzýär. Onuň tablisasy 9 sany dik hatardan – topardan we 7 sany kese hatardan – periodlardan ybarat bolýar. Ýöne, her bir topar baş we kömekçi topardan ybarat bolýar. Me-selem, I toparda H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fe elementler baş topara, Cu, Ag, Au elementler bolsa, kömekçi topara degişlidir. Edil şonuň ýaly VI toparda baş topara O, S, Se, Te, Po elementler, kömekçi topara bolsa, Cr, Mo, W degişli bolýar. Bu bölüniş, esasan, energetiki derejeleriň elektrondan doldurylyşy boýunça amala aşyrylýar.

Baş topardaky çepe süýşürilen (1-nji we 2-nji perioddaky) elementler *s*-elementler, sag tarapa süýşürilen (3-nji perioddan 7-nji perioda çenli) elementler – *p*-elementler, kömekçi topardaky elementler bolsa, *d*-elementlerdirler. Energetiki derejeler elektrondan doldurylanda, baş topardaky elementleriň *s*- ýa-da *p*-orbital-lary elektrondan doldurylýar, şonuň üçin hem, olara *s*- ýa-da *p*-elementler diýilýär. Elementiň walent elektronlarynyň sany näçe az bolsa, şonça hem olaryň metalliki-

gaýtaryjylyk häsiýeti güýçli we, tersine, walentli elektronlarynyň sany köpeldigiçe, olaryň metalliki – gaýtaryjylyk häsiýeti gowşak bolýar. Şonuň üçin hem, iň güýçli metal – gaýtaryjy iň çepde we iň aşakda bolmaly. Olar Fe we Cs-dir. Diýmek, atomda walentli elektronlaryň we tak elektronlaryň (himiki baglanyşyk emele getirýän walentli elektronlaryň) sany näçe az bolsa, olaryň metallik häsiýeti şonça-da güýçli bolýar. Olaryň sany haýsy elektron orbitallaryna (*s*-, *p*-, *d*-, *f*-elektronlara) degişligi, aşakdaky tablisalarda her topar üçin aýratynlykda görkezildi.

Periodiki sistemada-tablisada kese gorizontall hatarlar 7 sany bolup, olara *periodlar* diýilýär. Birinji perioddan 3-nji perioda çenli kiçi periodlar, 4-nji perioddan 7-nji perioda çenli uly periodlar, şol sanda 7-nji perioda bolsa, gutarmadyk period diýlip atlandyrylýar. Olarda 2-den 32-ä çenli element bolýar. Periodlaryň hemmesi (1-nji perioddan başgasy) görnüşi aşgar metallardan, ýagny $n \cdot s^1$ elementlerden başlap, inert gazlarda, ýagny $n \cdot p^6$ bilen gutarýarlar. Şonuň üçin hem, periodda metalliki (gaýtaryjylyk) häsiýeti azalyp, metal dällik (okislendirijilik) häsiýeti köpeli, inert gazlary bilen tamamlanýarlar, çünki çepden saga elementleriň radiusy kiçelýär.

Olaryň birleşmeleriniň (oksidleriniň) häsiýetleri hem aşgar \rightarrow amfoter oksid \rightarrow \rightarrow kislota häsiýetler boýunça üýtgeýärler.

Meselem, 3-nji periody alyp görelin. 11.3-nji tablisada 3-nji periodyň elementleriniň oksidleriniň formulasy, ol oksidleriň häsiýetleri we emele getirýän birleşmeleri görkezildi.

11.3-nji tablica

III periodyň elementleri

Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Oksidiniň formulasy	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
Oksidiniň häsiýeti	Aşgar	Esas	Amfoter	Gowşak kislota	Kislota	Kislota	Güýçli kislota
Birleşmesi	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃ H ₃ AlO ₃	H ₂ SiO ₃ H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄

Periodlarda elementleriň atomlarynyň energetiki derejeleriniň we dereje aşagynyň elektrondan dolmagy şu aşakdaky yzygiderlikde bolýar:

1-nji period	$1s^1 \rightarrow 1s^2$	2
2-nji period	$2s^1 \rightarrow 2p^6$	8
3-nji period	$3s^1 \rightarrow 3p^6$	8
4-nji period	$4s^1 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4p^6$	18
5-nji period	$5s^1 \rightarrow 4d^{10} \rightarrow 5p^6$	18
6-njy period	$6s^1 \rightarrow 5d^1 \rightarrow 4f^{14} \rightarrow 5d^9 \rightarrow 6p^6$	32
7-nji period	$7s^1 \rightarrow 6d^1 \rightarrow 5f^{14} \rightarrow 6d^9 \rightarrow 7p^6$	32

Şundan görnüşi ýaly, periodyň tertip belgisi energetiki derejeleriň (gatlaklaryň) sanyny görkezýär. 11.4-nji, 11.5-nji we 11.6-njy tablisalara üns berilse, periodlarda çepden saga walentli elektronlaryň – walentligiň sanynyň artýandygy görünýär. Elementleriň häsiýetleriniň periodiki üýtgemegi we gaýtalanmagy elektron gatlaklarynyň gurluşynyň, orbitallaryň elektrondan doldurylyşynyň walentli elektronlaryň sanynyň we nusgawy (tipiki) metallara – aşgar metallara $n \cdot s^1$, nusgawy metal dällere – $n \cdot s^2 n \cdot p^5$ görnüşli galogenlere geçmeginiň periodiki gaýtalanmagyna getirýär we 1 ýa-da 7 sany walentli elektronlary bolýar.

11.4-nji tablica

Toparyň tertip belgisi	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ikinji periodyň elementleri	Li	Be	B	C	N	O	F	Ar
Üçünji periodyň elementleri	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ne
Walentli elektronlaryň sany	1	2	1	2	3	2	1	0

11.5-nji tablica

Toparyň tertip belgisi	I	II	III	IV	V
Dördünji periodyň d -elementleri	Cu	Zn	Sc	Ti	V
Elektron konfigurasiýasy	$4s^1 3d^{10}$	$4s^2 3d^{10}$	$4s^2 3d^1$	$4s^2 3d^2$	$4s^2 3d^3$
Bäşinji periodyň d -elementleri	Ag	Cd	Y	Zr	Nb
Altynjy periodyň d -elementleri	Au	Hg	La	Hf	Ta
Walentli elektronlaryň sany	1	0	1	2	3

11.6-njy tablica

Toparyň tertip belgisi	VI	VII	VIII		
Dördünji periodyň d -elementleri	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Elektron konfigurasiýasy	$4s^1 3d^5$	$4s^2 3d^5$	$4s^2 3d^6$	$4s^2 3d^7$	$4s^2 3d^8$
Bäşinji periodyň d -elementleri	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Altynjy periodyň d -elementleri	W	Re	Os	Ir	Pt
Walentli elektronlaryň sany	4	5	1	2	3

Şeýlelikde, *s*-elementlerden ($n \cdot s^1$) (aşgar metallaryndan) başlap, *p*-elementlerde ($n \cdot s^2 n \cdot p^6$) (inert gazlarynda) tamamlanýan elementleriň hataryna *periodlar* diýilýär.

Elementiň periodiki sistemada ýerleşen ýeriniň – ornunyň hem uly ähmiýeti bar. Oňa başgaça tertip belgisi diýilýär. Şu düşüňjaniň esasynda D.I.Mendeleyew entek näbelli elementleriň bardygyny we olaryň häsiýetleriniň nähili boljakdygyny öňünden aýdýar. D.I.Mendeleyewiň elementlere beren tertip belgisiniň fiziki manysyny 1913-nji ýylda inlis alymy G.Mozli açdy. Ol elementleriň rentgen spektrlerini öwrenip, deňeşdirip görende, elementiň rentgen spektriniň kesgitli liniýalarynyň tolkun uzynlyklaryň arasynda ýönekeý baglanyşygyň bardygyny, ýagny iki goňşy elementiň spektrleriniň tolkun sanyndan alnan kwadrat kökleriň tapawudy meňzeş bolup, şol bir san ululygynda bolýandygyny anyklady. Meselem,

$$\sqrt{V_{Cr}} - \sqrt{V_V} = \sqrt{V_N} - \sqrt{V_{Co}} = \sqrt{V_{Cd}} - \sqrt{V_B}.$$

Şunuň esasynda ol öz kanunyny çykarypdyr, ýagny «*häsiýetli rentgen spektrleriň tolkun sanyndan alnan kwadrat kök ýadronyň zarýadyna çyzykly funksiýadyr*». Diýmek, elementiň tertip belgisi onuň ýadrosynyň zarýadynyň ululygyna deň bolýar, ýagny:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \sqrt{V} = L \cdot (Z - b),$$

bu ýerde *L* – üýtgeýän koeffisiýent, özem

$$L = 1,9 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{n^2 \cdot V_i} - \frac{1}{n^2 \cdot g} \right),$$

b – ekranlaşmanyň hemişeligi, *Z* – elementiň tertip belgisi, zarýadyň ululygy, (*Z* – *b*) – ýadronyň effektiw (netijeli) zarýady.

Şundan soň deňeşdirip görülse, dogrudan hem, argonyň zarýady 18, kaliniňki 19, kobaltyňky 27, nikeliňki 28, telluryňky 52, ýoduňky 53 bolup çykýar. Diýmek, bu elementler atom agramlarynyň artmagy boýunça ýerleşdirilmeli bolsa-da, Mendeleyew olary hem häsiýetleri hem-de zarýadlarynyň ululygy boýunça dogry ýerleşdiren ekeni. Şondan soň Mozliniň kanunyna laýyklykda periodiki kanun ylmyň soňky ösüşleri we atom gurluşynyň kwant nazaryýetiniň açyşlary netijesinde häzirki wagtda täze teswirlemä eýe boldy: *elementleriň häsiýetleri we olaryň birleşmeleriniň häsiýetleri we formalary olaryň atomlarynyň ýadrolarynyň zarýadlarynyň ululygyna periodik baglylykda bolýarlar*.

Elementleriň D.I.Mendeleyew tarapyndan oýlanylyp tapylan periodiki sistemasynyň örän köp (400-den gowrak) şekillendirilişi bar. Şekillendirişiň giňden ýaýrany dik hatarlaýyn wariantlardyr: olardan 8, 18 we 32 elektrondan ybarat gatlaklaryň sygymyna laýyklykda 8 (gysga wariant), 18 (ýarym uzyn wariant) we

32 (uzyn variant) dik hatarlaýyn tablisalar has köp ulanylýar. On sekiz dik hatarly variant 11.7-njý tablisada getirilýär.

11.7-nji tablisa

D. I. Mendeleyewiň periodiki sistemasy
(ýarym-uzyn variant)

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B					I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	Periodlar
																		1 H	2 He	1
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2		
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5		
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo	7		
<i>s</i>		<i>d</i>										<i>p</i>								

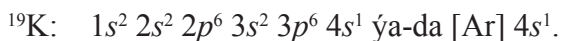
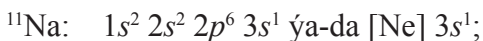
Periodiki kanunyň we sistemanyň bahasyna ýetip bolmajak ylmy, amaly we filosofiki ähmiýeti bardyr. Ol köp elementleriň atom massasyny takyklady, täze häzire çenli, açylan 50-ä ýakyn elementleri (şol döwürde 63, häzirki wagtda 106 element) açmaklyga, hem-de ýene-de täze elementleri sintezlemäge mümkinçilik berýär, olaryň häsiýetlerini, görnüşini önünden aýtmaga esas döredýär.

Toparlaryň elementleriniň häsiýetlerine seredilip geçilende olar içki toparlara bölünýärler. Baş içki topar ýa-da A içki topar diýlip atlandyrylýan toparlary *s*- we *p*-elementler düzýärler, *d*-elementler goşmaça içki topary hem-de B içki topara girýärler (11.7-nji tablisa seret). Tablisanyň gysga wariantlarynda baş içki toparyň elementleri çep, goşmaça içki toparyň elementleri saga süýşürilip goýulýar.

§ 11.4. I toparyň elementleri

§ 11.4.1. Baş IA içki toparyň elementleri (aşgar metallary)

Aşgar metallary. I A içki toparyň elementleri bolan litiý Li, natriý Na, rubidiý Ru, seziý Sc, fransiý Fr *s*-elementlere degişli bolup, iň daşky elektron gatlagynda bir sany *s* elektrony bardyr, ýagny $n \cdot s$. Meselem, natriniň we kaliniň elektron konfigurasiýasy aşakdaky ýaly ýazylýar:

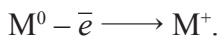


Şonuň üçin hem, olar birleşmelerde +1 walentlidirler.

Bu toparyň baş IA içki toparynyň metallaryna *aşgar metallary* hem diýilýär, çünki olaryň gidroksidleri – LiOH, NaOH, KOH we beýlekiler suwda gowy erýärler we aşgar emele getirip, güýçli aşgar häsiýetlerine eýedirler. Aşakda getirilen tablisada aşgar metallarynyň käbirleriniň fiziki häsiýetleri we başga maglumatlar berildi.

Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ere me temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
3	Litiý Li	6,941	[He] 2s ¹	180,5	0,534
11	Natriý Na	22,98977	[Ne] 3s ¹	97,82	0,971
19	Kaliý K	39,098	[Ar] 4s ¹	63,2	0,862
37	Rubidiý Rb	85,4678	[Kr] 5s ¹	38,7	1,532
55	Seziý Cs	132,9054	[Xe] 6s ¹	28,64	1,873 (0°C-da)
87	Fransiý Fr	223,0197	[Rn] 7s ¹	~20	2,1 ÷ 2,48

Belläp geçişimiz ýaly, bu toparyň elementleriniň atomlarynyň daşky elektron gatlaklarynda 1 elektron ýerleşýär. Himiki reaksiýalarda olar güýçli metalliki häsiýetleri ýüze çykarýarlar we özleriniň daşky walentli bir elektrony aňsatlyk bilen berip, položitel bir +1 zarýadly iona öwrülýärler:



Şonuň üçin hem aşgar metallary güýçli gaýtaryjylardyr. Olaryň okislenme derejeleri +1.

Tertip belgisiniň (nomeriniň) artmagy we elektron gatlaklarynyň köpelmegi bilen olaryň radiusy ulalýar we daşky elektronyň ýadro çekilişi gowşaýar. Şonuň üçin hem, LiF₂-ä çenli olaryň ionlaşmak energiýasy azalyp, işjeňligi ýokarlanýar. Olardan seziý we fransiý iň işjeň metallardyr. Şeýle hem olaryň tertip nomerleri ulaldygyça, olaryň metalliki häsiýetleri has hem güýçlenýär. Şonuň üçin bu metal-

lar tebigatda erkin halynda duş gelmeýärler. Olar tebigatda dürli duzlar, minerallar we beýleki berleşmeler görnüşinde duş gelýärler. Olardan iň köp ýaýrany natriniň we kaliniň berleşmeleridir.

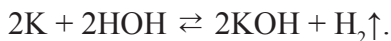
Litiniň, rubidiniň, seziniň birleşmeleri tebigatda juda selçeň duş gelýärler. Şonuň üçin, olara *seyrek metallar* diýilýär. Litiý elementi wajyp giňden ýaýran *spodumen* $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, *lepidolit* $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{Fe}, \text{OH})_2$ (litiý slýudasy), *ambli-gonit* $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$ minerallarynda duş gelýär. Litiý elementine iň baý kriolitionit $\text{Na}_3\text{Li}_3[\text{AlF}_6]_2$ mineralydyr. Natriý, köplenç, NaCl nahar duzy, diňe bir mineral görnüşinde bolman, eýsem, ol ähli suwlarda, derýalaryň, kölleriň, okeanlaryň we ýerasty suwlarda köp mukdarda saklanýar. Mineral görnüşinde NaCl daş duzy, galit 100 m galyňlykda çökündi görnüşinde tebigatda duşýar. Bizniň ýurdumyzda NaCl nahar duzy hökmünde, esasan, Günübatar Türkmenistanda: Jebelde, Guwlyduzda gündogarda Köýtendag sebitinde köpdür. Natriniň başga köp ýaýran duzy – mirabilit, glauber duzy, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Onuň hem Türkmenistanda – Garabogazda käni bardyr.

Kaliniň iň köp ýaýran we wajyp minerallary: *silwin* KCl , *silwinit* $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, *karnallit* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *kainit* $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ we beýlekiler görnüşinde magdanlarda, deňiz, ýerasty suwlarda we başgalar-da duş gelýärler. Gowurdak-Köýtendagda, Na_2SO_4 görnüşinde deňiz suwunda, Garabogaz aýlagynyň duzly suwlarynda, $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ Garlyk kâninde we beýleki ýerlerde gaty köp mukdarda duş gelýärler. Bulardan başga hem natriý, kaliý nitratlar (NaNO_3 , KNO_3 , silwatlar we başga duzlar) görnüşinde duş gelýärler.

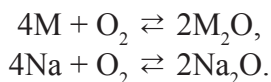
Litiý, rubidiý, seziý bolsa, garyndy hökmünde Garabogazda, ýerasty suwlarda duş gelýär. Fransiý bolsa, radioaktiwdir we tebigatda juda az duş gelýär.

1807-nji ýylda elektroliz arkaly G. Dewi ilkinji gezek erkin kaliý we natriý metallaryny olaryň aşgarlarynyň rasplawlaryndan alýar.

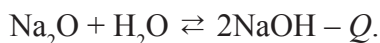
Bu metallar gaty işjeňdirler we wodorody aňsatlyk bilen suwdan erkin çykaryp bilýär:



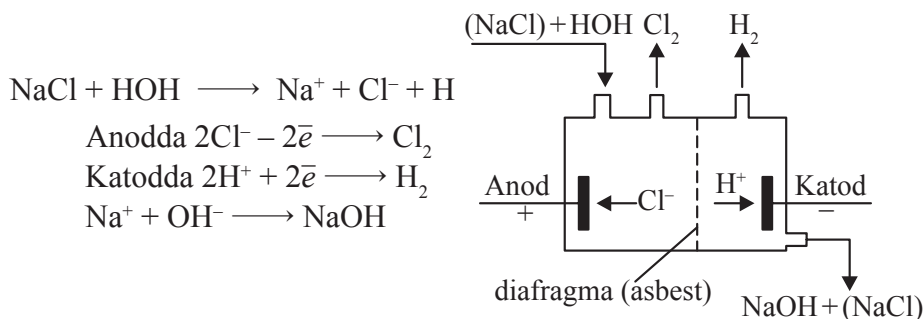
Aşgar metallary adaty şertde kislorod we elementar okslendirijileriň köpüsi bilen oksidleri emele getirýärler:



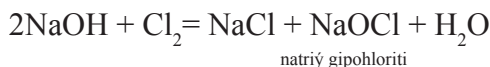
Natriý oksidi suw bilen natriý gidroksidini emele getirýär we köp mukdarda ýylylyk bölüp çykaryar:



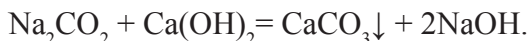
Natriý gidroksidi NaOH ak, örän suwy özüne çekýän iýiji maddadyr, şonuň üçin NaOH iýiji natriý hem diýilýär. Senagatda NaOH elektroliz arkaly NaCl erginden aşakdaky gurluş boýunça alynýar:



Diafragma bölünip çykýan Cl_2 bilen NaOH birleşip:



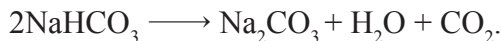
täsirleşmäniň geçmezligi, ýagny natriý gipohloridiniň emele gelmezligi üçin ulanylýar. Şeýle hem natriý gidroksidini NaOH aşakdaky usul bilen alyp bolýar:



Natriý gidroksidi NaOH durmuşda giňden ulanylýar. Oňa başgaça *kaustiki soda* diýilýär. Ol sodadan başga *kalsinirlenen soda* (Na_2CO_3) we *çay sodasy* (NaHCO_3) bardyr. Kalsinirlenen soda häzirki wagtda, esasan, ammiak usuly arkaly öndürilýär.



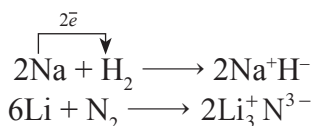
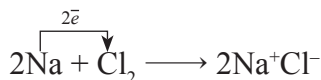
Soňra natriý bikarbonaty NaHCO_3 gyzdyrylyp dargadylýar:



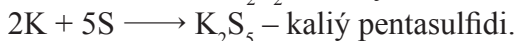
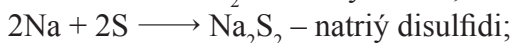
Aşgar metallary arassa kislorodda ýananda, perioksidleri emele getirýärler.



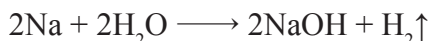
Beýleki metal däller bilen hem olar aňsat birleşýärler.



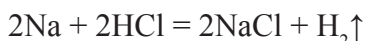
Aşgar metallary kükürt bilen birleşende, M_2S_n sulfidleri emele getirýärler ($1 \leq n \leq 5$).



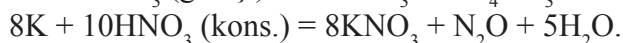
Aşgar metallary çylşyrymly maddalar suw, kislotalar bilen hem aňsat reaksiýa girýärler:



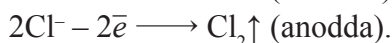
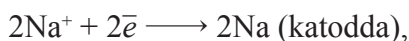
Kislotalar bilen ýokarda (metallaryň umumy himiki häsiýetlerine seret) görkezilişi ýaly, iki nusgawy görnüşde täsirleşýärler.



Aşgar metallary HNO_3 bilen täsirleşenlerinde, konsentrasiýanyň ähmiýeti hem uludyr.



Senagatda natriý we kaliý olaryň duzlarynyň rasplawlarynyň (gyzdyrylyp eredilen duzlarynyň) elektrolizi arkaly alynýar. Meselem, metalliki natriý almak üçin $NaCl$ rasplawy ulanylýar.



Şeýle hem natriý we kaliý olaryň gidroksidleriniň elektrolizi netijesinde alynýar. Şunlukda,



Türkmenistanda häzirki wagtda Na_2CO_3 öndürmek boýunça ýörite kärhana (zawod) gurmak göz önünde tutulýar. Ol himiýada, aýna önümçiliginde we beýleki ugurlarda giňden ulanylýar.

Natriniň we kaliniň birleşmelerinden halk hojalygynda iň köp ulanylýanlary $NaOH$, KOH , Na_2CO_3 , KNO_3 , $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $NaCl$, KCl we ş.m.

$NaCl$ nahar duzy, iýmit, balyk senagatynda, himiýa senagatynda: metalliki natriniň, iýiji natriniň, sodanyň, hloruň we beýlekileriň önümçiliklerinde, lukmançylykda (medisinada), natriniň gidroksidi $NaOH$ (iýiji natriý, kaustiki soda) bolsa, sabyn, kraska, sellýuloza we beýleki önümçiliklerde, $NaNO_3$, KCl oba hojalygy üçin zerur dökün öndürmekde, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ soda azykda, aýna, sabyn, suwuň talhlygyny aýyrmakda, boýag, kagyz senagatynda giňden peýdalanylýar. Kaliý birleşme-

leri bolan KOH, K₂CO₃ (potaş), KCl, K₂SO₄ we beýlekiler halk hojalygynda giňden ulanylýar. Kaliý ösümlük üçin iýmit elementi bolup hyzmat edýär. Biziň ýurdumyz-da Garlyk diýilýän ýerde KCl uly baý ýatagy bar. Geljekde onuň esasynda K₂SO₄ dökünlerini öndürmeklik göz önünde tutulýar.

Bulardan başga-da, metalliki natriý, kaliý ýylylyk göterijiler hökmünde, meselem, atom elektrikstansiýalarynda (ýadro reaktorlarynda ýylylyk çekiji splawlara goşant, gaýtaryjy hökmünde), metallurgiýada, akkumulýatorlary öndürmekde, organiki sintezlerde we başgalarda hem giňden ulanylýar.

Şeýle hem, bu elementler adam organizminde möhüm ähmiýete eýedirler. Şonuň üçin hem, iýmitde hökman ol elementleriň bolmagy zerur. Iň köp ýaýran we häli-şindi ulanylýan birleşme bolsa NaCl nahar duzudyr. Bu duz şeýle hem iýmit önümlerini, derileri we beýlekileri duzlamak üçin ulanylýar.

§ 11.4.2. Goşmaça IB içki toparyň elementleri

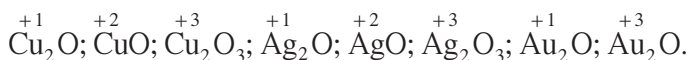
Goşmaça IB içki toparyna üç element: mis Cu, kümüş Ag we altyn Au deňişlidirler. Bularyň hem iň daşky elektron gatlagynda bir sany *s* elektrony bardyr. Ýöne, aşgar metallardan tapawutlylykda öňýanyndaky daşarky gatlakda 18 elektron ýerleşýär. Daşky iki elektron gatlagynyň gurluşyny şeýle aňladyp bolýar: $(n-1) \cdot s^2 (n-1) \cdot p^6 (n-1) \cdot d^{10} n \cdot s^1$, bu ýerde *n* elementiň periodynyň nomeri. Meselem, Cu üçin (*n*=4) elektron konfigurasiýasyny aşakdaky ýaly ýazylýar:

$$(4-1) \cdot s^2 (4-1) \cdot p^6 (4-1) \cdot d^{10} 4 \cdot s^1 \text{ ýa-da } 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1.$$

Goşmaça IB içki toparynyň käbir fiziki häsiýetleri aşakdaky tablisada berilýär:

Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ereme temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
29	Mis Cu	63,546	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	1083	8,96
47	Kümüş Ag	107,868	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	961,3	10,50
79	Altyn Au	196,9665	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	1064,70	19,3

Bu metallar himiki taýdan juda ukypsyz (passiw). Olar položitel bir walentlidirler, şunuň bilen birlikde Cu we Ag položitel iki walentli ýagdaýda (elektronyň 3d¹⁰ ýa-da 4d¹⁰ derejelerden gitmegi) çykyş edip, Cu we Au bolsa, üç walentli ýagdaýda bolup bilýärler (kümüşüň şu okislenme derejesindäki birleşmeleri hem alyndy):



Bu elementler aşgar metallardan tapawutlylykda elektrohimiýa hatarda wodoroddan gaty uzakda, onuň ahyrynda ýerleşýärler hem-de erkin halda kynlyk bilen

elektron berýärler. Emma olaryň ionlary elektrony aňsatlyk bilen alýar we erkin halyna öwrülýär. Şonuň üçin hem, mis, kümüş, aýratyn hem, altyn tebigatda arassa ýagdaýda duş gelýärler.

Mis, köplenç, minerallar: *mis kolçedany* (halkopirit) CuFeS_2 , *malahit* $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, *halkozin* (mis ýylpyldysy) Cu_2S we beýleki minerallar görnüşinde duş gelýär. Kümüş beýleki metallaryň (Pd, Zn, Cd we beýlekileriň) sulfid minerallarynyň düzümine girýär. Cu, Ag we Au üçin arsenid, stibid we sulfidarse-nid minerallary ýeterlik derejede adatydyr.

Mis, kümüş we altyn (degişlilikde, gyzyň, ak we sary reňkli) gyraň merkezleşdirilen kubiki gözenekli metallardyr. Mide we onuň analoglarynda baglanyşyk emele gelende hem $n \cdot s$ - hem $(n-1) \cdot d$ -elektronlaryň gatnaşyandygy sebäpli olaryň wozgonka ýylylygy we erime temperaturasy aşgar metallarynyňka garanda has ýokarydyr. Mis, kümüş we altyn juda gowy (aýratyn hem altyn) plastiki bilen häsiýetlendirilýär. Bu metallar ýylylygy, elektrik toguny oňat geçirýärler we olar ýylylyk we elektrik geçirijiligi boýunça beýleki metallardan has ýokardadyr. Elektrik geçirijilik kümüşde iň ýokarydyr. Bular korroziýa çydamlydyr. Kümüş aşadaky möhüm duzlary emele getirýär: AgNO_3 (gowy ereýär); AgCl (eremeýär). Olar kompleksleri emele getirýärler, kükürt bilen (kislorod bilen pes derejede) birleşme emele getirmäge ýygyn edýärler, şeýle hem splawlary emele getirmäge ukyplary güýçlüdir.

Misiň we onuň analoglarynyň himiki işjeňligi uly däl we elementleriň tertip belgisiniň (nomerleriniň) artmagy bilen peselýär. Bu metallar, esasan, galogener bilen (Cu adaty temperaturada, Ag we Au gyzdyrylanda) aňsat täsirleşýärler. Kislorod bilen gönüden-göni diňe mis özaratäsirleşýär. Gyžaran ýagdaýyndaky temperaturada CuO , has ýokary temperaturalarda bolsa, Cu_2O emele gelýär, kükürt bilen gönüden-göni Cu we Ag özaratäsirleşýär.

Howada okislenmegi netijesinde mis esas karbonatynyň dykyz ýaşyl-çal plýonkasy bilen örtülýär. Howada kükürtwodorod bar bolan ýagdaýynda kümüş ýukajyk gara Ag_2S gatlagy bilen örtülýär. Mis we onuň içki toparynyň elementleri wodorod bilen täsirleşmeýärler.

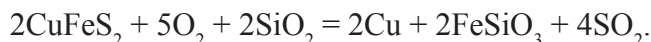
Cu–Ag–Au hataryndaky himiki işjeňligiň peselmegi barada standart elektrod potensiallaryň bahalary hem şaýatlyk edýär. Cu, Ag, Au elektrohimi hatar-da wodoroddan soň ýerleşýändigini sebäpli kislotalar olary diňe anionlaryň hasabyna okislendirip bilerler: Cu we Ag azot kislotasynda HNO_3 we konsentirlenen H_2SO_4 -de, Au bolsa, konsentirlenen gaýnag H_2SeO_4 kislotasynda ereýärler. Altyn üçin iň gowy erediji, hlor bilen doýgunlaşdyrylan HCl ergini we «patyşa aragydyr» ($3\text{HCl} + \text{HNO}_3$). Bularyň ikisinde-de özaratäsirleşme altynyň atomar hlor tarapyndan okislenmeginiň we anion kompleksiniň emele gelmeginiň hasabyna bolup geçýär:



Okislendirijiler bolmadyk ýagdaýynda, Cu, Ag we Au aşgarlara bolan gatnaşygy boýunça durnuklydyrlar.

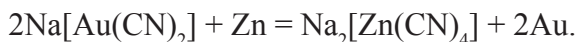
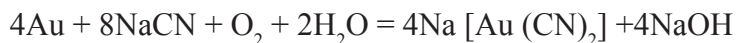
Cu, Ag we Au biri-birleri we beýleki metallaryň köpüsi bilen splawlary emele getirýärler. Misiň splawlaryndan bürünç (90% Cu, 10% Sn), *latun* (90% Cu, 10% Zn), *melhior* (68% Cu, 30% Ni, 1% Mn, 1% Fe), *neýzilber* (65% Cu, 20% Zn, 15% Ni), *latun* (60% Cu, 40% Zn), *konstantan* (Cu 58, 5%, Ni 40%, Mn 1,5%), *monganin* (Cu 85%, Ni 3%, Mn 12%) we *kopel* (Cu 56, 5%, Ni 43%, Mn 0,5%) senagatda, maşyngurluşykda, gämi gurluşygynda, elektrotehnika hem-de energetikada uly ähmiýete eýedir.

Bu metallar senagatda ýörite usullar arkaly alynýar. Misi almak üçin piro- we gidrometallurgiki prosesler ulanylýar. Misi CuFeS_2 nusgawy görnüşli magdandan çykaryp almagyň pirometallurgiki prosesini aşakdaky jemleýin gurluş arkaly aňladyp bolar:



Misi almagyň gidrometallurgiki usullary mis minerallarynyň, adatça, kükürt kislotasynyň ýa-da ammiagyň gowşadylan erginlerinde selektiv eredilmegine esaslanýar. Alnan erginlerden mis demir bilen gysylýp çykarylýar ýa-da elektroliz arkaly bölünip alynýar.

Tebigy sap arassa altyny boş jynsdan bölüp aýyrmak üçin suw bilen ýuwmaklyk, altyny suwuk simapda eredip, soňra emele gelen amalgamany kowmaklyk ulanylýar. Boş jynsdan aýyrmagyň iň gowy usuly sianid usulydyr. Bu usul howanyň kislorody tarapyndan okislenmeginiň hasabyna altynyň NaCN ergininde eremegine we onuň anion $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ komplekse geçmegine hem-de soňra onuň sianoaauratdan (I) sink bilen gysylýp çykarylmagyna esaslanýar:



Bu metallaryň magdanlary Uralda, Gazagystanda, Özbegistanda we käbir başga ýerlerde bardyr.

§ 11.5. II toparyň elementleri

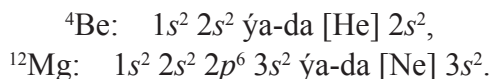
§ 11.5.1. Baş II A içki toparyň elementleri

Bu baş içki IIA topara beriliý Be, magniý Mg, kalsiý Ca, stronsiý Sr, bariý Ba we radiý Ra elementleri girýärler. Aşakda getirilen tablisada olaryň käbir fiziki häsiýetleri berilýär:

Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ere me temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³	Standart elektrod potensialy E_{298}° , V
4	Beriliý Be	9,01218	[He] 2s ²	1283	1,86	– 1,847
12	Magniý Mg	24,305	[Ne] 3s ²	649,5	1,741	– 2,363
20	Kalsiý Ca	40,08	[Ar] 4s ²	850	1,54	– 2,866
38	Stronsiý Sr	87,62	[Kr] 5s ²	770	2,67	– 2,888
56	Bariý Ba	137,34	[Xe] 6s ²	727	3,61	– 2,905
88	Radiý Ra	226,0254	[Rn] 7s ²	969	~ 6	~ – 2,92

Baş IIA içki toparyň daşky elektron gatlagynda 2 sany s elektron ýerleşýär, ýagny olar $n \cdot s^2$ elementlerdirler. Himiki reaksiýalarda bu toparyň elementleri gaýtaryjy hökmünde iki s elektronlaryny aňsatlyk bilen berip, položitel +2 zarýadly iona öwürülýärler. Şonuň üçin hem, ähli birleşmelerinde olar hemişelik +2 okslenme derejesini ýüze çykarýarlar.

Meselem, berilliniň we magniniň elektron konfigurasiýalary aşakdaky ýaly ýazylyar:



Bu metallaryň stronsiden başgasy kümüş ýalpyldyly ak reňkli, stronsiniň bolsa, altyn reňki bardyr. Toparyň elementleriniň hemmesi himiki işjeň elementlerdir. Olaryň himiki işjeňligi ýokardan aşak güýçlenýär. Bularyň berilliden beýlekileriniň hemmesi güýçli metalliki häsiýetlerini ýüze çykarýarlar.

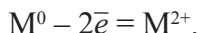
Kalsiý, stronsiý we bariý elementlerine başgaça *aşgar-ýer metallar* hem diýilýär. Sebäbi olaryň gidroksidleri aşgarlara, oksidleri bolsa alýuminiň we agyr metallaryň oksidlerine (ýagny guma, ýere) meňzeş, olaryň oksidleri ýokary temperatura çydamly. Öňler ýokary temperatura çydamly oksidlere ýer diýlipdir.

Beriliý tebigatda juda seýrek *berill* $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, *fenakrit* $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$, *hrizoberill* Al_2BeO_4 ýaly minerallarda duş gelýär. Gymmat baha daşlar bolan zümmert we akwamarin berill mineralynyň dürli görnüşleridirler. Beriliý gaty berk, port, ak, ýeňil metaldyr. Onuň ähli birleşmeleri zäherlidir. Bu toparyň elementleriniň tebigatda iň köp ýaýran magniniň we kalsiniň birleşmeleridir. Bular

tebigatda dag jynslarynyň esasyny düzýän *kalsit* (hek daşy, mermer) CaCO_3 , *magnezit* MgCO_3 , *dolomit* $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, *gips* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *fosforit* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ minerallary görnüşinde köp ýerde duş gelýärler. Ýer topragy bolsa kalsiý silikatyny köp mukdarda özünde jemleýär. Bulardan başga-da, Mg^{2+} we Ca^{2+} ionlary tebigy suwlarda, deňiz, ýerasty suwlarda we beýleki tebigy magdanlarda köpdür. Ösümlik organizmlerinde köp mukdarda kalsiý bar. Sünküň mineral maddalarynyň 80%-i kalsiý fosfatydyr. Stronsiý bolsa tebigatda *selestin* SrSO_4 , *stronsianit* SrCO_3 , *bariý* Ba bolsa, *barit* BaSO_4 , *witerit* BaCO_3 we beýleki minerallar görnüşinde käbir ýerlerde duş gelýärler. Türkmenistanda Gowurdagyň golaýynda selestiniň baý ýataklary bar. Magniý duzlary, esasan hem, Garabogaz kölüniň suwlarynda köpdür. Olardan häzirki wagtda *bişofit* $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *epsomit* $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ öndürilýär. Radiý bolsa radioaktiw metaldyr we has hem seýrek duş gelýär.

Bu toparyň elementleri işjeň metallardyklary sebäpli, metalliki Ca we Mg olaryň galogenidlerinden (CaCl_2 , CaF_2) elektroliz usuly arkaly alynýar.

Toparyň elementleri elementar oksislendirijiler bilen täsirleşenlerinde, s^2 walentli elektronlaryny ýitirýärler we M^{2+} -iona öwrülýärler.



Aşgar-ýer elementleri adaty şertde kislorod we kükürt bilen, gyzdyrylanda wodorod, azot, uglerod, kremniý ýaly metal däller bilen reagirleşýärler.



Toparyň elementleri wodorod bilen täsirleşip, kowalent baglanyşygy bilen tapawutlanýan duz görnüşli gidridleri emele getirýärler (bularyň hataryna berilliý we magniý gidridleri girmeyärler).

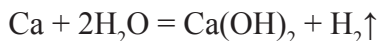
Bu toparyň elementleri (berilliden başgasy) otag temperaturasynda suw bilen reagirleşip, gidroksidleri emele getirýärler:



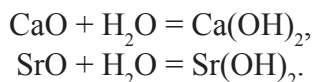
Berilliý we magniý suw bilen reagirleşmeyärler, çünki olaryň daşynda suwda eremeýän oksid örtügi bardyr. Gyzdyrylanda Mg suw bilen täsirleşýär:



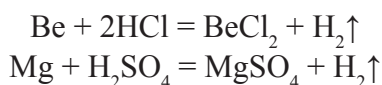
Galan aşgar-ýer metallary suw bilen adaty şertde täsirleşýärler:



Toparyň metallarynyň oksidleri suw bilen birleşip, gidroksidleri emele getirýärler:



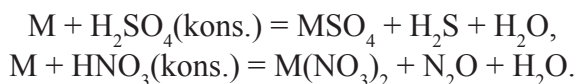
Bu toparyň metallary duz kislotasy we kükürt kislotasynyň gowşadylany bilen wodorody bölüp çykarmak bilen täsirleşýärler:



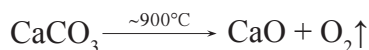
Gowşadylan azot kislotasy bilen täsirleşenlerinde azot ammiaga NH_3 ýa-da ammoniý ionyna NH_4^+ çenli gaýtarylýar:



Konsentrlenen H_2SO_4 we HNO_3 bilen berilliý passiwleşýär, beýleki metallar bolsa, H_2S ýa-da N_2O bölüp çykarmak bilen täsirleşýär:



Belläp geçişimiz ýaly, iň köp ulanylýan birleşmeler kalsiniň we magniniň birleşmeleridir. Olaryň köp duzlary hloridleri, nitratlary suwda gowy ereýärler. Mysal üçin, olaryň oksidleri CaO sönmedik hek, MgO ýanan magneziýa. Bilşimiz ýaly, kalsiniň karbonaty, hek daşy CaCO_3 gurluşykda giňden ulanylýar. Ol 900°C temperaturada ýakylanda, aşakdaky ýaly sönmedik heki emele getirýär:



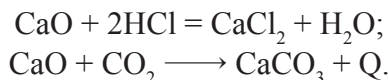
CaO suw bilen söndürilende, Ca(OH)_2 emele getirýär we köp ýylylyk bölüp çykarýar:



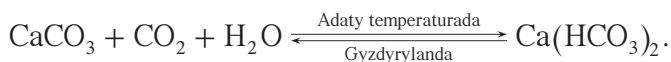
Soňra Ca(OH)_2 howadaky uglerodyň dioksidi CO_2 (kömürturşy gazy) bilen birleşip, CaCO_3 emele getirýär:



Bu birleşmeler, köplenç, suwag işlerinde giňden ulanylýar we Türkmenistanda köp ýerlerde öndürilýär. Olar esas oksidi hökmünde kislotalar ýa-da kislota oksidleri bilen täsirleşýärler.



CaCO_3 hek daşy, mermer daşy görnüşinde duş gelip, ol köplenç, dag jynslarynyň esasyňy düzýärler. Ondan bezeg daşy we hek alynýar. Oňa mahsus şeýle reaksiýa geçip bilýär:



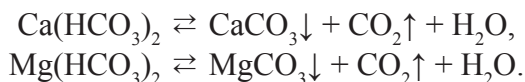
Bu toparyň elementleriniň halk hojalygynda ähmiýeti uludyr. Kalsiý we magniý metallary ýeňil splawlar alnanda goşant hökmünde we beýleki maksatlar üçin giňden peýdalanylýar. CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – gurluşykda, hek, rezin, çoýun, polat, reňk, diş külkesini taýýarlamakda ulanylýar. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO topraga onuň kislotalylygyny azaltmak üçin, oba hojalykda zyýan berýän mör-möjekleri ýok etmek üçin peýdalanylýar. Gurluşykda gips CaSO_4 hem ulanylýar. Stronsiý birleşmeleri reňkli telewizorlary ýasamak üçin we feýerwerk (pirotehniki) serişdelerini öndürmekde ulanylýar.

Suwuň talhlygy. Kalsiý we magniniň duzlaryndan sulfatlary, gidrokarbonatlary, hloridleri tebigy suwlarda köp saklanýar we suwuň talhlygyny döredýärler. Tebigy suwlardaky iki walentli metallaryň duzlarynyň mukdaryna, köplenç, olaryň talhlygy boýunça baha berilýär. Adaty suwda köp sanda erän maddalar bolup, olardan kalsiniň we magniniň erän duzlary suwuň talhlygyny döredýärler. Şonuň üçin hem, kalsiniň we magniniň erän duzlaryny saklaýan suwa talh suw diýilýär.

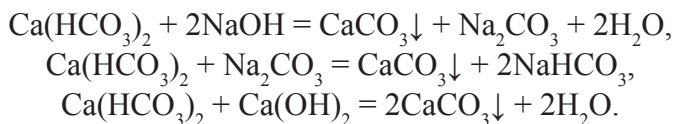
Suwuň talhlygyny onda erän Mg^{2+} we Ca^{2+} ionlary döredýärler. Eger-de suwda Mg^{2+} we Ca^{2+} köp bolsa, suw aýj bolýar. Şeýle suwlar gaýnadylanda kesmek emele getirýärler.

Suwuň talhlygy iki hili: *wagtlaýyn ýa-da karbonat* hem-de hemişelik bolup bilýär.

Wagtlaýyn talhlygy – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ we $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ – gidrokarbonatlar (bikarbonatlar) döredýärler Bu turşy duzlar diňe erginde bolup bilýärler. «Wagtlaýyn» ýa-da *karbonat talhlyk* diýilmeginiň sebäbi, bikarbonatlar suw gyzdyrylanda (gaýnadylanda) dargap, kalsiý gidrokarbonatyny $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ onuň karbonatyna CaCO_3 , magniý gidrokarbonatyny $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ bolsa magniý karbonatyna MgCO_3 öwürülýärler, ýagny Mg^{2+} we Ca^{2+} ionlar karbonat görnüşinde çökýärler we suw goýlan gabyň diwarlarynda kesmek emele getirýärler:

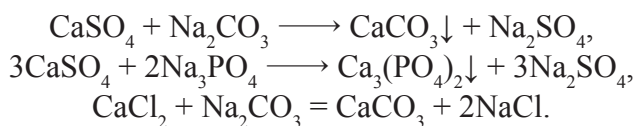


Wagtlaýyn talhlygy aýyrmagyň başga usullary hem bar:



Bu usullaryň ählisinde Ca^{2+} , Mg^{2+} ionlary suwdan karbonat görnüşinde çökdürilip aýrylýar.

Suwuň hemişelik talhlygy onuň düzüminde kalsiniň we magniniň sulfatlarynyň we hloridleriniň gaýnadylanda-da çökmeyän duzlarynyň bolmagy bilen şertlendirilýär. Eger-de Ca^{2+} we Mg^{2+} hloridler, sulfatlar görnüşinde bolsa oňa hemişelik ýa-da *karbonat däl talhlylyk* diýilýär, sebäbi bu duzlar suw gaýnadylanda hem aýrylmaýarlar, suwda galýarlar. Şonuň üçin hem, olar himiki we fiziki usullar arkaly aýrylýarlar, köplenç, soda Na_2CO_3 , fosfat, meselem, Na_3PO_4 suwa goşulyp, Ca^{2+} , Mg^{2+} ionlary çökdürilýär.

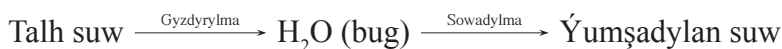


Bu usul bilen köp mukdardaky suwy ýumşatmak kyn we gymmat düşýär. Şonuň üçin hem, köplenç, özüniň kationyny Ca^{2+} , Mg^{2+} ionlaryna çalşyp bilýän ion çalşyjlary kationitleri ulanyp, ion-çalyşma usulyndan peýdalanylýar:



Öňki aýdyşymyz ýaly, talhlylygy aýyrmagyň dürli ýollary bardyr. Talh suw tehnologiýa prosesleri geçirmek üçin ýaramsyzdyr. Ol tehnikada hem zyýan getirýär. Meselem, ýylylyk geçiriji sistemalarda turbalar dykylýar, bug gazanlary ýarylýar we başgalar. Adatça, içilýän suwuň talhlylygy 7 mg-ekw/L -den köp bolmaly däldir.

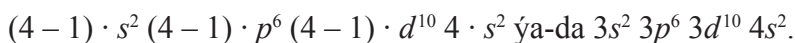
Soňky döwürde Türkmenistanda çöldäki talh, aýy guýy suwlaryny Gün energiýasyny peýdalanylýan, suwy bugardyp, fiziki usul bilen suwuň talhlygy aşakdaky çyzygy boýunça aýrylýar:



Guýy suwlarynda MgSO_4 köp bolsa, şol suwlar diňe talh däl-de, eýsem, aýy hem bolýarlar. Magniniň sulfatyna MgSO_4 aýy duz ýa-da iňlis duzy, sürgi diýilýär.

§ 11.5.2. Goşmaça IIB içki toparyň elementleri

Goşmaça IIB içki toparyna üç element: sink Cu, kadmiý Cd we simap Hg degişlidirler. Bularyň hem iň daşky elektron gatlagynda iki sany s elektrony bardyr. Daşky iki elektron gatlagynyň gurluşyny şeýle aňladyp bolýar: $(n-1) \cdot s^2 (n-1) \cdot p^6 (n-1) \cdot d^{10} n \cdot s^2$, bu ýerde n elementiň periodynyň nomeri. Meselem, Zn üçin ($n=4$) elektron konfigurasiýasyny aşakdaky ýaly ýazylýar:



Şonuň üçin hem, bu elementler +2 okislenme derejesini ýüze çykarýarlar. Ýöne simap Hg^{+1} derejani hem görkezip bilýär.

II toparyň baş we goşmaça içki toparlaryň arasynda I toparyňka garanda meňzeşlik köpdür. Atom massalarynyň artmagy bilen himiki işjeňlik ýokarlanýar (baş içki toparda bolsa, tersine), şeýle hem tablisadan görnüşi ýaly, ereme temperaturasy peselýär, dykzlyk bolsa artýar.

Goşmaça II B içki toparynyň käbir fiziki häsiýetleri aşakdaky tablisada berilýär:

Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ereme temperaturasy, °C	Dykzlygy, g/cm^3
30	Sink Zn	65,38	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$	419	7,13
48	Kadmiý Cd	112,40	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$	321	8,642
80	Simap Hg	200,59	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	- 38,86	13,5459

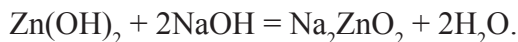
Baş IIA içki toparyň elementlerinden tapawutlylykda bu toparyň elementleri gowy kompleks emele getirijilerdir.

Bu elementleriň üçüsi hem, köplenç, ES (E – Zn, Cd, Hg) nusgawy görnüşli kükürtli birleşmeler bolan sulfidler görnüşinde duş gelýärler.

Sink tebigatda, esasan, *galmey* (sink şpaty) ZnCO_3 , *sink aldawy* ZnS görnüşinde duş gelýär.

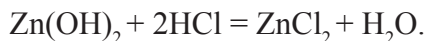
Sink Zn – gögümtil-kümüş reňkli metal, howada sink oksidi bilen örtülýär we poslamaýar. Sink bilen örtülen metallar korroziýa çydamly bolýarlar. Sink bilen misiň splawy *latun* (Zn + Cu) gadymdan bäri bellidir. Sink, köplenç, galwaniki elementleri taýýarlamaga harçlanylýar.

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ – amfoter häsiýetlidir, ýagny ol esaslar bilen kislota hökmünde täsirleşip, sinkat duzlaryny berýärler:



natriý sinkaty

Kislotalar bilen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ esas hökmünde täsirleşýär:

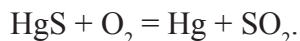


Sink sinklenen demir turbalar, simler, poslamadan goramakda sink tozany görnüşinde, splawlaryň (latunyň, neýzilberiniň) komponentleri hökmünde, gidrometallurgiýada: erginlerden Au, Cd, Cu we seýrek elementleri sink tozany bilen çökdürmekde giňden ulanylýar.

Kadmiý (Cd) häsiýetleri boýunça sink bilen kybapdaşdyr. Şonuň üçin hem, ol garyndy hökmünde sink magdanlarynda gabat gelýär. Kadmiý hem sink ýaly käbir reňkli splawlary almak, metallary korroziýadan goramak, akkumulýatorlary

ýasamak we başga maksatlar üçin ulanylýar. Kadminiň suwda ereýän ähli birleşmeleri örän zäherlidirler.

Simap (Hg) tebigatda, esasan, *kinowar* HgS görnüşinde duş gelýär. Kinowardan simaby ýakmak arkaly alýarlar:



Simap otag temperaturasynda ýeke-täk suwuk, kümüşsow-ak metaldyr. Onuň termiki giňelme koeffisiýenti uly. Elektrik geçirijiligi kümüşüň elektrik geçirijiliginiň 1,7%-ini tutýar. Simap we onuň birleşmeleri tehnikada we senagatda giňden ulanylýar. Ol abzallarda (termometrlerde, manometrlerde, basyşy we temperaturany sazlaýjylarda, wakuüm döredijilerde), elektrotehnikada (elektrik utgaşdyryjylarda, çyralarda), amalgamalary almakda, has-da elektroliz hadysasynda giňden peýdalanylýar. Köp metallar simapda ereýärler. Olara *amalgamalar* diýilýär. Simapda has hem altyn gowy ereýär. Şonuň üçin hem, olary biri-birine ýakynlaşdyrmaly däl. Simabyň bugy örän zäherlidir. Simap düşen ýeri kükürt külkesi, 20%-li FeCl_3 ergini we başgalar bilen arassalanmalydyr. Howada Hg okislenmeýär. Güýçli gyzyrylanda ol HgO we Hg_2O oksidlerini emele getirýär. In gowy ereýän duzlarynyň biri-de HgNO_3 . Onuň Hg_2Cl_2 duzuna *kalomel* diýilýär. Ol aşakdaky täsirleşme arkaly alynýar:



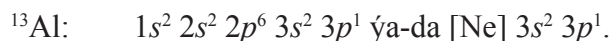
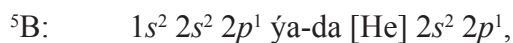
Simabyň HgCl_2 görnüşli hloridine *suleme* diýilýär. Bu hem simabyň beýleki ereýän duzlary ýaly örän zäherlidir.

§ 11.6. III toparyň elementleri

§ 11.6.1. Baş III A içki toparyň elementleri

III topara baş we goşmaça elementlerden başga-da, köpsanly lantonoid we aktinoid elementleri hem girýär. Baş içki III A topara bolsa, bor B, alýuminiý Al, galliý Ga, indiý In we talliý Tl elementleri degişlidirler.

Bu elementleriň ählisi üç walentli, ýöne atom massalarynyň ýokarlanmagy bilen 1 walentlige eýe bolýar (Tl, köplenç, bir walentlidir). Olaryň hemmesiniň 3 sany walentli elektrony bolup, olar $ns^2 np^1$ orbitallarda ýerleşýärler. Şonuň üçin hem, olar birleşmelerde 1 we 3 okisleniş derejesine eýedirler. Boruň we alýuminiýniň elektron konfigurasiýalary aşakdaky ýaly ýazylýar:



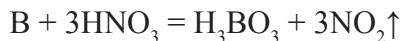
Bu elementlerde metallik häsiýetler II we I toparyň baş içki toparlarynyň elementlerine garanda pes ýüze çykarylýar. Borda bolsa, metal däl häsiýetler has köp ýüze çykýar. Olaryň esaslylygy atom massalarynyň agralmagy bilen ýokarlanýar (bir walentli talliniň birleşmeleri aşgar metallarynyň birleşmelerine meňzeşdirler). Alýumininiň içki toparynyň metallary (Al, Ga, In, Tl) himiki taýdan diýseň işjeňdirler (kislotalar, aşgarlar, galogenler bilen täsirleşýärler). Al we Ga görünmeýän oksid plýonkasy arkaly goralýar, şol bir wagtda Tl çyg howa täsir edenden eýýäm dargaýar, şonuň üçin hem, ol kerosinde saklanylýar. Bu metallaryň duzlary köp halatlarda olaryň ujypsyz esaslylygy sebäpli gidrolize sezewar bolýarlar. Diňe bir walentli telluryň duzlary durnuklydyrlar. Aşakda getirilen tablisada olaryň käbir fiziki häsiýetleri berilýär.

Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ereme temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
5	Bor B	10,81	[He] 2s ² 2p ¹	2075	2,33
13	Alýuminiý Al	26,98154	[Ne] 3s ² 3p ¹	659	2,698
31	Galliý Ga	69,72	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	29,78	5,91
49	Indiý In	114, 82	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	156,17	7,30
81	Talliý Tl	204,37	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	303,5	11,8520°C-da

Amalyýeti nukdaýnazardan bu elementleriň iň ähmiýetlisi B we Al. Olar tebigatda erkin halda gabat gelmeýärler, diňe baglanyşan ýagdaýda duş gelýärler.

Bor B tebigatda seýrek duş gelýär. Ol, esasan, bor kislotasy (*sassolin*) H₃BO₃, bura Na₂B₄O₇ · 10H₂O, *kernit* Na₂B₄O₇ · 4H₂O görnüşinde bolýar. Şeýle hem ol ýerasty suwlarda, Garabogaz kölüniň suwlarynda we başgalarda duş gelýär. Erkin haldaky bor onuň angidrinini B₂O₃ magniý bilen gaýtaryp alynýar. Elementar bor gatylykda diňe almazdan asgyn gelýär. Ol metallurgiýada antiokislendiriji, poladyň gatylygyny we könelmä durnuklylygyny ýokarlandyrmakda *ferrobor* (onuň demir bilen splawy) görnüşinde goşant, «tetragonal B» (boralmaz) üpürdik (abraziw) hökmünde ulanylýar.

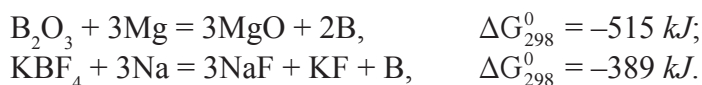
Bora wodorod we suw täsir etmeýär. Gowşadylan kislotalarda eremeýär, ýöne konsentrirlenen kükürt we azot kislotalary bory bor kislotasyna çenli okislendirýär:



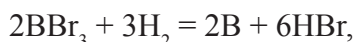
Ýokary temperaturada B köp metallar bilen birleşip, orta düzümlü boridleri: M₄B, M₂B, MB, M₃B₄, MB₂, MB₆, MB₁₂ emele getirýär. Meselem, Mg₃B₂ – magniý boridi. Boridleriň köpüsi örän gaty we himiki taýdan örän durnuklydyr. Şeýle hem bu häsiýetlerini örän ýokary temperaturada hem saklap bilýärler. *d*- we *f*-elementleriň boridleri örän gaty we ýaly (2000÷3000 °C) çydamlydyr we himiki

taýdan durnuklydyr. Meselem, sirkoniý boridi ZrB_2 3040 °C-da ereýär. Şu häsiýetleri üçin käbir metallaryň (Cr, Zr, Ti, Nb, Ta) boridleri reaktiw hereketlendirijileriň detallaryny, gaz turbinalarynyň pilçelerini we ş.m. ýasamak üçin, käbir boridler katalizator, elektron abzallaryň katodlarynyň materiallary hökmünde ulanylýar. Bor kislotasynyň H_3BO_3 duzlaryna *boratlar* diýilýär. Olar, esasan emallary, glazurlary (syrçalary), aýna önümlerini we beýlekiler öndürmek üçin ulanylýar. Bor köp bolmadyk mukdarda oba hojalyk dökünini hökmünde hem ulanylýar.

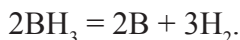
Boruň birleşmeleriniň aglabasynyň emele gelme Gibbs energiýasynyň ýokary bolýandygy sebäpli, ol erkin ýagdaýda, esasan, onuň birleşmelerinden, adatça, *metallotermiýa* usuly arkaly (köplenç, natriý ýa-da magniý bilen gaýtaryp) alynýar:



Şunlukda, amorf bor bölünip çykýar, ony gyzdyrylyp eredilen metallarda gaýtadan kristallaşdyrmak arkaly kristalliki ýagdaýa getirmek bolýar. Ýöne, bu usul goşundylar bilen hapalanan önüm berýär. Has arassa (99,5%) bor ftorboratlaryň rasplawlaryny elektrolizläp alyp bolýar. Iň arassa bory wodorodyň gatnaşmagynda gyzarýança (1000÷1200 °C) gyzdyrylan tantal siminde boruň bromidiniň buglaryny termiki dargadyp:

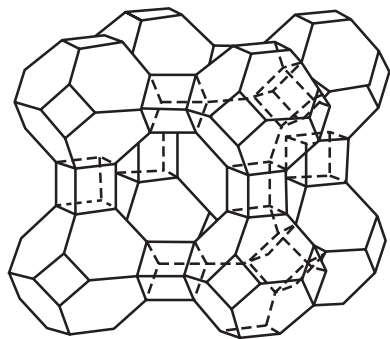


ýa-da onuň wodorodly birleşmelerini (gidridlerini) dargatmak arkaly (krekinge sezewar edip) alynýar:



Alýuminiý Al – tebigatda iň köp ýaýran elementlere degişlidir. Ýer gabygynyň massasy boýunça 7,45% alýuminidir. Onuň 250-den gowrak minerallary (*meýdan şpatlary, slýudalar, kriolit* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, *boksitler* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *nefelin* $(\text{Na}, \text{K})\text{O}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, *leýsit* $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ we beýlekiler) Ýer gabygynda duşýar. Olardan alýuminiý oksidi bolan Al_2O_3 korund mineraly hökmünde tebigatda köp duş gelýär. Onuň gatylygy örän ýokarydyr. Korundyň açyk kristallary metallaryň ujypsyz mukdarynyň bolmagynyň hasabyna gyzyly reňkli – *rubin*, gök reňkli – *sapfir* – gymmat bahaly daşlardyr. Häzirki wagtda olar emeli usulda hem alynýar. Naždak we beýleki üpürdik (abraziw) materiallar hem korundyň esasynda öndürilýär. Bulardan başga-da, alýuminiý tebigatda köp dürli alýumosilikatlar görnüşinde giň ýaýrandyr we onuň esasy massasy şolarda jemlenýär. Alýumosilikatlardan has köp ýaýrany meýdan şpatlarydyr. Olaryň esasy wekilleri – minerallar *ortoklaz* $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, *albit* $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ we *anortit* $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ degişlidir. Slýudalar toparyna *muskwit* $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Dag jynsynyň giňden ýaýran dargama önümi, esasan, toýunly mineral kaolinitden $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ybarat bolan

kaolindir. Senagatda ägirt uly ähmiýeti bolan mineral *kriolitdir* Na_3AlF_6 . Alýuminiý toýnuň we beýleki köp minerallaryň düzümine girýär. Alýuminiýniň çig maly hökmünde özünde 32–60% glinozýom saklaýan boksitler hyzmat edýärler.



11.2-nji surat.
Seolitiň gurluşy

Alýumosilikatlardan iň köp gyzyklanma döredýän *seolitlerdir*. Olaryň düzümi $\text{M}_x\text{E}_y\text{O}_{2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formula bilen aňladylýar, bu ýerde $\text{M}=\text{Ca}, \text{Na}$ (seýrek $\text{Ba}, \text{Sr}, \text{K}$), E – üýtgeýän gatnaşykda Si we Al . Seolitlerde kremniý-kislorod we alýuminiý-kislorod tetraedrleri öz aralarynda kislorod atomlarynyň üsti bilen poliedrlere birigýärler. Şeýle gurluşyň hasabyna seolitlerde giň boşluklar bolýar (11.2-nji surat). Şol boşluklarda alýumokremniý-kislorod tetraedrleriniň otirisatel zarýadlarynyň öwezini dolýan M^+ we M^{2+} ionlar ýerleşýärler. Ol boşluklara suwuň molekulalary

hem girizilip bilner. Olardaky suwuň mukdary suw buglarynyň basyşyna bagly bolup durýar. Seolitler suwy beýleki maddalara (spirte, ammiaga we ş.m.) çalyşmaga ukyplydyrlar. Seresaplylyk bilen gyzdyrylanda suw kem-kemden aýrylýar we hatda suw doly aýrylanda-da, seolitiň kristalliki gözeneginiň dargamagyna getirmeýär.

Emeli seolitleriň käbiri *molekulýar elekler* hökmünde ulanylýar. Olar özlerine molekulalary olaryň (diametri $0,3 \div 1,3 \text{ nm}$ bolan) boşluklaryna girip biläýjek maddalary siňdirýärler. Meselem, molekulýar elekleriň (deşikleriniň diametri $0,35 \text{ nm}$ bolan) biri H_2 , O_2 , N_2 molekulalaryny siňdirip bilerler, ýöne CH_4 nusgawy görnüşli has iri molekulalary ýa-da Ar atomlaryny iş ýüzünde siňdirmeyärler. Emeli seolitler uglewodorodlary bölmekde, gazlary we suwuklyklary guratmakda giňden peýdalanylýar.

Seolitlerde kationlaryň birlerini beýlekiler bilen çalyşdyrmak bolýar. Seolitleriň ion çalyşyjylar (kationitler) hökmünde ulanylmaklary olaryň şu häsiýetlerine esaslanýar. *d*-elementleriň käbirleriniň ionlary girizilen seolitler katalizatorlar bolup hyzmat edýärler.

Alýuminiýniň iň möhüm minerallary *alunit* $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *nefelin* $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ hasaplanylýar. Türkmenistanda Saragtyň golaýynda alunitleriň baý ýatagy bar.

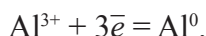
Häzirki wagtda senagatda metalliki alýuminiý elektrolitiki usul arkaly Al_2O_3 , $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ we CaF_2 garyndysynyň rasplawyndan alynýar. Bu önän çylşyrymly we köp energiýa talap edýän prosesdir. Ilkibaşdaky esasy madda, alýuminiý oksidi – elektrik toguny geçirmeýär we önän ýokary ereme temperaturasyna (2050°C) eýedir. Şonuň üçin hem, ony kriolitiň rasplawynda elektrolize sezewar edilýär. Bu bol-

sa prosesi elektrik peçlerde pes temperaturalarda ($800 \div 1000^\circ\text{C}$ -da) $5 \div 8$ woltda 80 mün amper tok güýjünde geçirmäge mümkinçilik berýär.

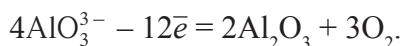
Al_2O_3 -üň elektrolizini aşakdaky şertleýin gurluş arkaly aňladýarys:



Şeýlelikde, katodda Al^{3+} ionlar zarýadsyzlanýarlar:



Anodda bolsa, kislorod bölünip çykýar:



Katod bolup elektrolizýoryň korpussy hyzmat edýär: onda suwuk alýuminiý (ereme temperaturasy 660°C) ýygnanýar. Grafitden ýasalan anodda kislorod bölünip çykýar: ol grafiti uglerodyň oksidlerine çenli okislendirýär. Suwuk alýuminiýiň dykzlygy rasplawyňka garanda has ýokary bolmagy sebäpli, elektrolizýoryň-pejiň düýbünde suwuk alýuminiý toplanýar.

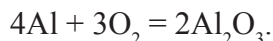
Alýuminiý bu usulda almaklyk köp elektrik energiýany talap edýär, meselem, 1 tonna alýuminiý almak üçin 20 mün kilowatt-sagat elektrik energiýasy sarp edilýär.

Alýuminiý ak-kümüş ýalpyldyly, ýumşak ýeňil metaldyr. Ol ýokary elektrik (misiň elektrik geçirijiliginiň 65%-i) we ýylylyk (misiň ýylylyk geçirijiliginiň 50%-i) geçirijilige eýedir. Belläp geçişimiz ýaly, onuň üst-ýüz gatlagy Al_2O_3 ýuka plýonkasy bilen örtülýär, şonuň üçin, ol howada üýtgemeyär. Alýuminiý kislotalarda ereýär. Aşgarlar täsir edende Al_2O_3 gatlagy ereýär we alýuminatlary emele getirýär:

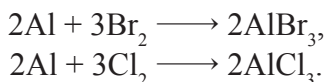


natriniň tetragidroksoalýuminaty

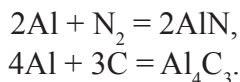
Alýuminiý himiki taýdan işjeň metal, ýöne onuň üsti oksid örtügi bilen örtülen soňra onuň işjeňligi peselýär. Ol howada çalt oksid plýonkasy bilen adaty şertlerde aňsatlyk bilen örtülýär:



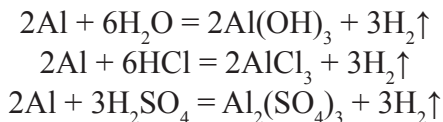
Örtük, meselem, amalgamirleme usuly bilen aýrylanda, alýuminiý metal dällemiň aglabasy bilen aňsatlyk bilen birleşýär:



Gyzdyrylanda bolsa, N_2 , C we ş.m. bilen reagirleşýär:

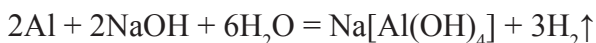


Alýumininiň oksid örtügi aýrylanda, ol maddalaryň köpüsi bilen, olardan wodorody gysyp çykaryp, aňsat täsirleşýär:



Azot we konsentirlenen azot kislotasy alýuminini passiwleşdirýärler. Onuň üst-ýüzündäki örtük galňayar, şonuň üçin eremeýär.

Alýuminiý güýçli aşgarlaryň suw erginlerinde, wodorody gysyp çykarmak bilen ereýär.



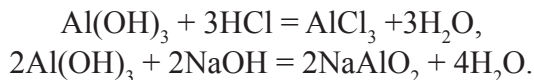
Alýumininiň metallaryň oksidleriniň köpüsi bilen gyzdyrylanda reagirleşip, olary gysyp çykarýar:



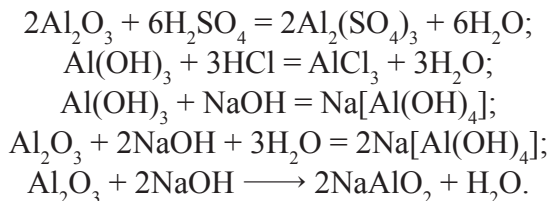
Şunlukda, temperatura 3500 °C-ä ýetýär.

Alýuminiý külkesi bilen Fe_3O_4 garyndysyna *termit* diýilýär. Bu usul bilen metallary almaklyk bolsa, *alýumotermiýa* ady bilen bellidir. Alýumotermiýa arkaly senagatda demirden başga-da hrom, marganes, wanadiý, sirkoniý, titan ýaly metallar alynýar. Termit kebsirlemede hem ulanylýar.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ – nusgawy görnüşli amfoter gidroksididir:



Şonuň üçin hem, olar suwda eremeselerde kislotalarda we aşgarlarda ereýärler:



Alýuminiý we onuň splawlary häzirki döwürde iň köp ulanylýan materiallardyr. Olardan mis we magniý özünde saklaýan splaw bolan *duralýuminiý* (~95 % Al, ~4 % Cu, ~5 % Mg, ~0,5 % Mn) polat ýaly berk we ondan 3 esse ýeňildir. Alýumininiň dürli splawlaryny raketa, awiasiýa, gämi, abzal, maşyn gurluşyklarynda, demir ýol transportynda, enjamlaryň gurluşygynda, şeýle hem elektrik simlerini, termit, köp metallary almakda, gap-çanaklary ýasamakda giňden ulanylýar. Onuň külkesinden reňk hem taýýarlanylýar.

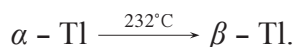
Metalliki alýuminiý, esasan, metallurgiýada elektrik toguny geçiriji hökmünde, awiasiýada gap-gaçlar ýasamakda we başga maksatlarda giňden ulanylýar.

Bu topara degişli bolan galliý, indiý, talliý elementleri seýrek duş gelýärler. Olary, köplenç, sinkiň konsentratlaryndan alýarlar. Olar käbir ýörite maksatlar üçin ulanylýar.

Galliý Ga eredilende göwrümi kiçelýän, ýumşak we sozulagan ýalpyldawuk ak metal bolup, H_2O we HNO_3 arkaly aňsat dargaýar. Cl_2 , Br_2 , I , HF , HCl , H_2SO_4 we KOH bilen birleşýär. Üç walentli galliniň birleşmeleri alýumininiň birleşmelerine kybapdaşdyrlar. Galliniň bir we iki walentli birleşmeleri hem bar. Ol ýokary ($1000^\circ C$ -ä çenli) temperaturalary ölçeýän kwars termometrlerini doldurmakda, elektrotehnika kontakt metaly hökmünde, şeýle hem germaniý, myşýak we surma bilen bilelikde ýarym geçiriji elektronika, ýadro reaktorlaryndaky ýylylyk çalşyjlarda, onuň altyn bilen splawy şaý-sep (ýuwelir) işlerinde we diş plomбалarynda, protezlerinde ulanylýar.

Indiý hem kümüşsow-ak metal, juda ýumşak metal (pyçak bilen kesip bolýar). Birleşmelerinde, adatça, üç walentli, ýöne, esasan, galogenler we halkogenler (H_2O , H_2S , H_2Se we H_2Te) bilen birleşmelerinde iki we bir walentli bolýar. Onuň oksidi wodorod bilen aňsatlyk bilen gaýtarylýar. Indiý kümüşüň ýerine reflektorlary örtmek üçin, podşipnikleri we goraýjylary ýasamakda, splawlaryň komponenti, antikorrozionalaýyn örtük hökmünde, odontologiýada 5% In goşulan amalgama görnüşinde ulanylýar.

Talliý ýaňy kesilen ýeriniň üst-ýüzi ak, ýalpyldawuk, howada derrew lowurdy-sy peselýär, gurşundan ýeňil we berkligi onuňkydan pes. Iki sany allotrop modifikasiýada duş gelýär:



Gowşadylan azot kislotasynda oňat ereýär. Spirtlerden wodorody gysyp çykaryar:



Bir walentli talliniň Tl^+ birleşmeleri aşgar metallarynyň birleşmelerine meňzeşdirler. Üç walentli talliniň Tl^{3+} birleşmeleri aňsatlyk bilen bir walentli talliniň Tl^+ birleşmelerine çenli gaýtarylýarlar, şunlukda, olaryň özleri okislendirijiler hökmünde çykyş edýärler.

Talliniň galogenidleri infragyzyň şöhleleri gowy geçirýärler. Şonuň üçin hem, ol optiki abzallarda we (talliniň karbonaty bilen bir hatarda) ýörite aýnalary ýasamakda ulanylýar. Talliniň sulfidi fotoelementlerde peýdalanylýar. Metalliki talliý gurşun splawlarynyň komponenti bolup hyzmat edýär.

Galliý, indiý we talliý we olaryň birleşmeleri aşa zäherli maddalardyr.

§ 11.6.2. Goşmaça III B içki toparyň elementleri

Goşmaça IIB içki toparyna dört element: skandiý Sc, ittriý Y, lantan La, laktiniň Ac hem-de *f*-elementler bolan lantanoidler we aktinoidler deňişlidirler. Bu topara skandiniň içki topary ýa-da analoglary diýilýär, çünki elektronlary boýunça dolulykda meňzeşdirler: olaryň in daşky elektron gatlaklarynda iki sany *s*-elektrony bar we hersi öz periodynda birinji *d*-element bolup durýarlar, ýagny olarda ilkinji bolup daşky gatlakdan öňdäki (aşakdaky) gatlagyň *d*-orbitallary doldurylyp başlanýar. Olar baradaky käbir maglumatlar aşakdaky tablisada berildi:

Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ere me temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
21	Skandiý Sc	44,9559	[Ar] 3 <i>d</i> ¹ 4 <i>s</i> ²	1541	2,99
39	Ittriý Y	88,9059	[Kr] 4 <i>d</i> ¹ 5 <i>s</i> ²	1558	4,472
57	Lantan La	138,9055	[Xe] 5 <i>d</i> ¹ 6 <i>s</i> ²	920	6,162
89	Aktiniý Ac	[227]	[Rn] 6 <i>d</i> ¹ 7 <i>s</i> ²	1040±50	10,1

d-ýagdaýda diňe bir elektronyň bolmagy *d*¹*s*²-konfigurasiýanyň kiçi durnuklylygyny şertlendirýär we bu elementleriň ähli häsiýetlerinde ýüze çykarylýar. Hususan-da, beýleki *d*-elementlerden tapawutlylykda skandiý we onuň analoglary hemişe +3 okislenme derejesini ýüze çykarýarlar.

Bu elementlere başgaça *seýrek ýer elementleri* diýilýär. Olaryň gollary gaty az. Bu elementler tebigatda bilelikde duş gelýärler. Meselem, mineral *monosit*, esasan, seriniň, lantanyň, ittriniň we beýlekileriň fosfatlaryndan durýarlar. Olar Ýer gabygynda pytraňny ýagdaýda bolup, aýratyn minerallary emele getirmeýärler, ýöne häzire çenli skandiniň ýeke-täk *tortweýtit* atly Sc₂[Si₂O₇] mineraly bellidir. Ittriý *gadolin* Y₂Fe^{II}Be₂[SiO₄]₂O₂ (köne ady *ittrabit*), ittriý şpaty YPO₄ we ş.m. minerallarda, La ýeňil lantanoidler bilen bilelikde, Ac örän ujypsyz mukdarda uran magdanlarynda duşýarlar.

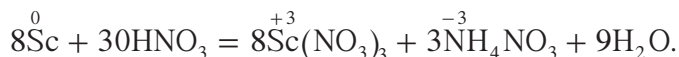
B–Al–Sc–Y–La–Ac hatarynda metalliki elementleriň alamatlary güýçlenýär. Skandiý alýuminini ýatladýar we amfoter element bolup durýar, onuň analoglary bolsa, häsiýetleri boýunça aşgar-ýer metallaryna golaýlaşýarlar.

Skandiniň we onuň analoglarynyň sada maddalary himiki işjeňlikleri boýunça diňe aşgar we aşgar-ýer metallaryndan asgyn gelýärler. Sc–Y–La–Ac hatarynda himiki işjeňligiň mese-mälim artýandygyna, hususan-da, olaryň elektrod potensiallarynyň bahalary şaýatlyk edýär. Azda-kände güýçli gyzdyrylanda olaryň ählisi hem metal dälleriň köpüsi bilen, splaw emele getirilende, metallar bilen reagirleşýärler.

Skandiý we onuň analoglary elektrohimi hatarda wodoroddan öňde, has daş-da ýerleşýär. Skandiý passiwirlenýändigini sebäpli suw bilen täsirleşmeýär, lantan bolsa, eýýäm adaty şertlerde haýallyk bilen suwy dargadýar:



Bu metallar gowşadylan kislotalar bilen aňsatlyk bilen özaratäsirleşýär, üstesine-de, gowşadylan azot kislotasyny HNO_3 -i olar ammoniý nitratyna NH_4NO_3 -e çenli gaýtarýarlar:



Skandiý we onuň analoglary işjeňligi pes metal däller bilen eremesi kyn birleşmeleri, meselem, ScB_2 , YB_2 , LaB_6 , ESi_2 , YC_2 , LaC_2 , ScC we ş.m. emele getirýärler.

Erkin ýagdaýda Sc, Y we La gyzdyrylyp eredilen hloridleri elektrolizläp ýa-da metallotermiki usullar arkaly alynýar.

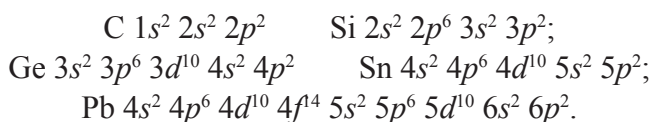
Bu toparyň elementleri we olaryň birleşmeleri ýarym geçirijiler tehnikaşynda, polatlaryň ýokary temperaturalarda korroziýa durnuklylygyny, berkligini güýçlendirmekde, splawlaryň komponenti hökmünde, Al bilen (porşen ýasamakda) splaw almakda, La_2O_3 optiki aýnanyň önümçiliginde we ş.m. ulanylýar.

Lantanoidler we aktinoidler *f*-elementlere degişlidirler. Ähli aktinoid elementleri radioaktiwdir. Olaryň käbirleri tebigatda duş gelyärler, emma köpüsi bolsa emeli alnandyr. Bulardan has ähmiýetlisi uran, plutoniý, toriý elementleridir. Olar atom energetikaşynda ulanylýarlar.

§ 11.7. IV toparyň elementleri

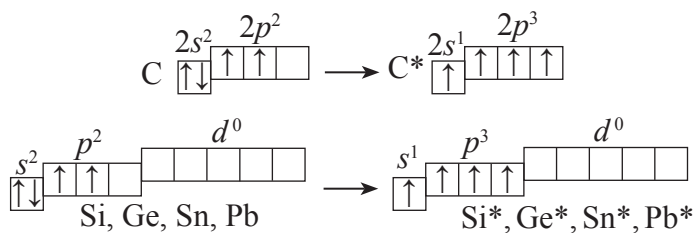
§ 11.7.1. Baş IV A içki toparyň elementleri

Baş içki IV A topara uglerod C, kremniý Si, germaniý Ge, galaýy Sn we gürşun degişlidirler. Olaryň hemmesi *p*-elementlere degişli bolup, olarda daşky elektron gatlakda ns^2np^2 walentli elektronlary bar, şonuň üçin olaryň himiki häsiýetleri meňzeş bolýar. Olaryň atomlarynyň elektron konfigurasiýasyna laýyklykda



uglerod we kremniý *nusgawy görnüşli* (tipiki) *elementlere*, germaniý, galaýy we gürşun *germaniniň içki toparyna* degişlidirler.

Bu toparyň elementleriniň ugleroddan başgasynda boş *nd*-orbitallary bar. Olaryň hemmesi normal (kadaly) ýagdaýda 2, oýandyrylan ýagdaýda 4 walentlidirler:



Birleşmelerde bu elementler -4 , $+2$, $+4$ okislenme derejelerini görkezýärler. C, Si we Ge üçin $+4$, gürşuna $+2$, galaýy üçin bolsa, $+2$, $+4$ okislenme derejeleri mahsusdyr. Uglerod we kremniý nusgawy (tipiki) metal däl (kislota emele getiriji) elementlerdir. C–Si–Ge–Sn–Pb hatarynda -4 okislenme derejesi öz mahsuslygyny ýitirýär we elementleriň metal däl alamatlary gowşaýar, metalliki häsiýetleri bolsa, güýçlenýär. Hakykatdan hem, germanide metallik häsiýetler ýüze çykyp başlaýar, galaýy bilen gürşunda bolsa, ol metal däl häsiýetlerden üstün çykýar. Şeýlelikde, bu toparyň diňe ilkinji iki agzasy metal däl, germaniý metallara hem-de metal dällere degişli edilýär, ýagny Ge ýarymgeçirijidir; galaýy hem-de gürşun metallardyr, ýöne kislota emele getiriji häsiýete eýedirler.

Wodorodly birleşmelerde gidridlerde CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 hatar boýunça durnuklylyk peselýär.

Kislorodly birleşmeleri EO we EO_2 görnüşde bolup, okislenme derejesi has ýokary oksidlerde kislota häsiýeti, has pes okislenme derejeli oksidlerde bolsa, esas häsiýeti güýçli ýüze çykarylýar. Meselem, uglerodyň, kremniniň oksidleri, esasan, CO_2 , SiO_2 kislota oksidlerine, SnO , PbO oksidler bolsa, esas oksidlerine degişlidirler. Galanlary amfoter häsiýetlidirler. Ugleroddan gürşuna çenli elektrootrisa-tellik azalyp, elementleriň radiuslary ulalýar.

Bu elementler baradaky käbir maglumatlar aşakdaky tablisada getirildi:

Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ereme temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
6	Uglerod C	12,01115	[He] $2s^2 2p^2$	3800	2,2
14	Kremniý Si	28,086	[Ne] $3s^2 3p^2$	1423	2,3263
32	Germaniý Ge	72,59	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	937,2	5,3263
50	Galaýy Sn	118,69	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	231,9	7,29
82	Gürşun Pb	207,19	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	327,4	11,337

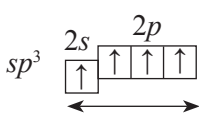

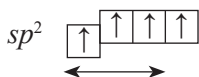

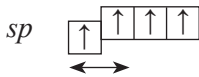
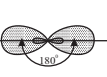
Uglerod. Ähli beýleki elementlerden (wodoroddan başgalaryndan) tapawutlylykda uglerod atomynda walent elektronlarynyň sany walent orbitallarynyň sany-na deňdir. Bu ýagdaý C–C baglanyşygyň ýokary derejedäki durnuklylygynyň we uglerodyň gomozyňjylary emele getirmäge iňňän aýratyn geň ýykgyň edýändi-

giniň esasy sebäpleriniň biridir. C–C baglanyşykly gomozyňjyrlý molekulalar dürli görnüşde: liniýalaýyn, şahalanýan, bitişen, sepleşen, siklleýin (halkalaýyn) bolup bilýärler. Uglrodyň bu köpsanly birleşmeleri organiki himiýa dersinde öwrenilýär.

Uglrodyň koordinasiýa sany σ -baglanyşyklaryň sanyna baglylykda dörde (walent orbitallarynyň sp^3 -gibridleşmesi), üçe (sp^2 -gibridleşmesi) ýa-da ikä (sp -gibridleşmesi) deňdir (11.8-nji tablisa).

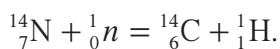
11.8-nji tablisa

Uglrodyň walent orbitallarynyň gidridleşmeleri

Uglrod atomynyň orbitallarynyň gidridleşmesi	σ – baglanyşyklaryň giňişlikde ýerleşşi	Birleşmeleriniň mysallary
sp^3 	tetraedriki 	almaz, CH ₄ , CHal ₄
sp^2 	üçburçlaýyn 	grafit, C ₆ H ₆ , CO ₃ ²⁻
sp 	liniýalaýyn 	karbin, CO ₂ , CS ₂

Organiki däl birleşmeleriniň aglabasynda uglrod dört walentlidir. Okislenme derejesi –4, +4, +2.

Uglrod tebigatda iki sany durnukly (stabil) $^{12}_6\text{C}$ (98,892 %) we $^{13}_6\text{C}$ (1,108 %) izotoplardan durýar. Kosmiki şöhleleriň täsiri astynda Ýeriň atmosferasynda, howada uglrodyň β -radioaktiw $^{14}_6\text{C}$ izotopynyň käbir mukdary emele gelýär:

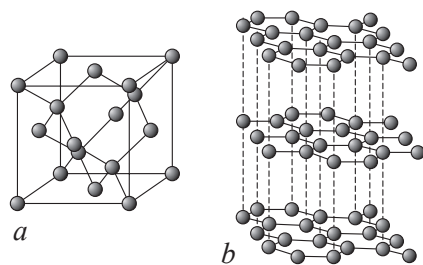


Bu izotop, köplenç, emeli usulda alynýar we ylmy-barlag işlerinde, meselem, uglrodyň ösümlik galyndylaryndaky $^{14}_6\text{C}$ izotopynyň mukdary boýunça onuň näçe ýaşandygyna baha berilýär. Uglrodyň massa sany 10-dan 16-a çenli radioaktiw izotoplary hem alyndy.

Ýer gabygynda 0,14% uglrod bolup, arassa elementar uglrod almaz (seýrek) we grafit görnüşinde duş gelýär, onuň esasy bölegi gazylyp alynýan kömürde: antrasitde 92 %, daş kömründe 85 %, goňur kömürde 70 %, torfda bolsa, iň köp ýagdaýynda 50% bolýar. Baglanyşan uglrod, esasan, organiki däl birleşmeler görnüşinde dag jynslarynyň minerallarynyň (karbonatlaryň: ilkinji nobatda, hek, mermer daşy, hek daşy, *kalsit* atlary bilen belli CaCO₃, dolomit CaCO₃·MgCO₃, *magnezit* MgCO₃, *siderit* FeCO₃ we ş.m. minerallaryň) düzümine girýär. Suwlarda, esasan, Mg(HCO₃)₂, Ca(HCO₃)₂ görnüşinde bolýar. Atmosferada uglrodyň dioksi-

di, CO_2 kömürturşy gazy görnüşinde howanyň göwrümi boýunça 0,03 %-ini tutýar ($\sim 6 \cdot 10^{11} \text{ t}$), deňiz suwunda onuň mukdary $\sim 3 \cdot 10^{13}$ tonnadyr, bu bolsa, uglerodyň ösümlik we haýwanat dünýäsinde toplanan uglerod gorundan birnäçe esse agdyklyk edýär. Uglerod haýwanat we ösümlik dünýäsiniň esasy bölegini tutýar. Onuň organiki birleşmeleri nebitiň, tebigy gazyň, asfaltyň we dag mumunyň düzümine girýär.

Orbitallarynyň gibridleşen mahsus ýagdaýlaryna laýyklykda uglerod atomlary koordinasiýalaýyn (sp^3), gatlaklaýyn (sp^2) we liniýalaýyn (sp) gurluşly polimer emele gelmelere birigip bilýärler. Muňa sada maddalaryň üç nusgawy allotropiki modifikasiýasy: *almaz*, *grafit* we *karbin* laýyk gelyärler. Olar biri-birlerinden fiziki häsiýetleri boýunça tapawutlanýarlar. Uglerodyň ereme we gaýnama temperaturalary, deňişlilikde, 3850°C we 4900°C .



11.3-nji surat. Almazyň (a) we grafitiň (b) gurluşlary

Almaz – atom koordinasiýalaýyn kubiki gözenekli kristalliki maddadyr (11.3-nji a surat). Ol iň gaty madda bolup, Ýerde kubiki, meteoritlerde bolsa, geksagonal gurluşly *almaz* görnüşde duşýar. sp^3 -gibridleşmegiň netijesinde almazda her bir uglerod atomy dört goňşy atomlary bilen berk, deň bahaly kowalent s-baglanyşyklary emele getirýär. Bu bolsa aýratyn täsin gatylygy we adaty şertlerdäki elektron geçirijiligiň ýoklugyny ($\Delta E = 5,7 \text{ eV}$)

şertlendirýär. Almazyň berk gurluşynyň bardygyna onuň entropiýasynyň örän kiçi, bary-ýogy $2,4 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ bahasy şaýatlyk edýär. Onuň gatylygy (Moos boýunça) gatylyk şkalasynda iň ýokary 10 diýlip kabul edilýär, dykzlygy bolsa, $3,5 \text{ g/sm}^3$. Almaz ýylylygy gowy geçirip, elektrik toguny geçirmeyär. Almaz reňksiz, gaty we ýagtylygy güýçli döwüp bilýän maddadyr. Almaz gaýtadan işlenilende onuň owadanlygy we şöhläni geçirijiligi artýar.

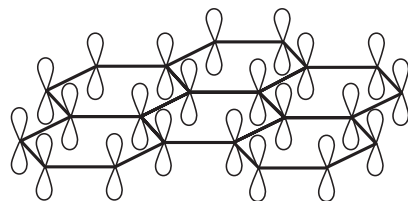
Almazyň iň uly tebigy tapyndysy «Kullinan» atly, agramy 621 g almazdyr. Ondan timarlap 105 sany brilliant (göwher) alnypdyr. Dünýä boýunça almazyň çykarylyşy ýylda $4 \div 5$ tonnadyr. Almazyň baý ýataklary Afrikada, Braziliýada, Ýakutstanda bellidir.

XX asyryň 50-nji ýyllaryndan bäri almaz emeli usulda hem: 3000°C -dan ýokary temperaturada $100\,000 \text{ atm}$ ýa-da 10 gPa basyşda birnäçe sagadyň dowamynda grafitden alynýar. Soňky döwürlerde almazy pes basyşda almagyň usuly tapyldy. Başlangyçda goýlan almazyň kristalynyň ösdürilmegi uglewodorod gazynyň (metanyň, etanyň) atmosferasynda 1000°C töweregi temperaturada amala aşyrylýar. Şeýle usul almaz külkesini ýa-da almazyň «murtjagazlar» görnüşindäki kristallary-

ny almaga mümkinçilik berýär. Alnan kristallar ýokary derejede arassalygy bilen tapawutlanýarlar.

Almazýň juda täsin gatylygy onuň aýratyn gaty materiallary işlemekde, buraw işlerinde, sim ýasamakda we ş.m.-lerde giňden ulanylmagyny şertlendirýär. Almazýň has kämil kristallary täzeden işlenenden soňra zergär önümlerini göwherleri taýýarlamakda ulanylýar.

Grafit – garamtyl-çal reňkli geksagonal gurluşly gatlaklaýyn kristallik maddadyr (11.3-nji *b* surat). sp^3 -gibridleşmä laýyklykda, uglerod atomlary alty agzaly altyburçluk görnüşindäki halkalardan tükeniksiz gatlaklary düzýän $C_{2\infty}$ makromolekula birigýärler. Uglerod atomlarynyň sp^2 gibridleşen ýagdaýy makromolekulanyň atomlarynyň her biriniň dördünji elektronynyň hasabyna emele gelen delokallaşan π -baglanyşyk tarapyndan stabilizirleşýär (11.4-nji surat). Grafitdäki π -baglanyşyk tutuşlaýyn makromolekulanyň çäginde delokallaşýar. Hut şunuň bilen hem onuň elektrik geçirijiligi, çal reňki we metalliki lowurdysy kesgitlenilýär. Uglerod gatlaklary kristalliki gözenege, esasan, molekulara güýçleriň hasabyna birleşýärler. Makromolekulanyň tekizligindäki himiki baglanyşyklaryň berkligi (716 kJ/mol) gatlaklaryň arasyndaky baglanyşyklaryňka (bary-ýogy 17 kJ/mol) garanda has ýokarydyr.



11.4-nji surat. Uglerod atomlarynyň p -orbitallarynyň $C_{2\infty}$ makromolekulara oriýentirlenişi

Şonuň üçin hem, grafit ýeterlik derejede ýumşak, aňsatlyk bilen gatlaklara bölünýär, almaza garanda biraz işjeňräk. Grafitiň dykzlygy ($2,1 \div 2,5 \text{ g/sm}^3$) almazyňkydan ($3,5 \text{ g/sm}^3$) pesdir; grafitiň entropiýasy, tersine, ýokary – $5,747 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$.

Grafit $\sim 2500^\circ\text{C}$ temperatura çenli amorf uglerody gyzdryp alynýar. Ol metallurgiýada eretmek üçin tigelleriň, elektrodlaryň, reaksiýa geçirilýän gaplaryň, elektromotorlaryň we generatorlaryň çotgalarynyň, her dürli oda çydamly enjamlaryň, elektrik peçleriniň we senagatdaky elektroliz wannalarynyň futerleme materiallary; gara pigment, galamlaryň grifeli; onuň tehniki ýaglardaky kolloid ergini – çalgy ýag we korroziýadan gorummagyň serişdesi hökmünde peýdalanylýar. Himiki taýdan arassalanan grafit atom reaktorlarynda çalt neýtronlary togtatmak üçin haýalladyjy bolup hyzmat edýär.

Amorf uglerod (mikrokristalliki grafit) işjeňleşdirilen kömrüň – gazlaryň we buglaryň adsorbentiniň (siňdirijisiniň) esasy komponentidir. Oňa *gurum* degişlidir.

Karbin – dykzlygy $1,9 \div 2 \text{ g/sm}^3$ bolan ownuk gara kristalliki külkdir. Onuň geksagonal gözenegi bolup, gönüçyzykly C_∞ zynjyrjagazlardan gurlandyr. Zynjyrjagazlaryň her bir atomy iki sany σ - we iki sany π -baglanyşyklary emele getirýärler. Uglerodyň sp -gibridleşmegi atomlaryň



görnüşli zynjyra birleşmegine laýyk gelýär. Karbiniň iki sany liniýalaýyn gurluşynyň bardygy hem fiziki, hem himiki usullar arkaly (hususan-da, polün ozonirlenende turşuja (şawel) kislotasyňa, polikumuleniň kömür kislotasyňa öwrülýändigini) subut edildi.

Karbin himiki taýdan inert hem-de ýarymgeçirijidir ($\Delta E = 1 \text{ eV}$). Ýagtylygyň täsiri astynda onuň elektrik geçirijiligi birden ýokarlanýar. Karbiniň gatylygy almazdan pes, grafitden ýokarydyr. Karbin geçen asyryň 60-njy ýyllarynda W. W. Korşagyň ýolbaşçylygynda rus alymlary tarapyndan sintezlenip alyndy. Şondan has soňrak ol tebigatda-da tapyldy.

Organiki birleşmeleriň termiki dargamagy bilen alynýan *gara grafit ýa-da kömür* – uşak owradylan grafitdir, ýagny kömre grafitiň maýdaja görnüşi hökmünde seretmek bolýar. Ol uglerod saklaýan maddalardan gara massa görnüşinde emele gelýär. Gara grafitiň tehniki taýdan wajyp sortlary (saýlamalary) – *koks, agaç kömri, haýwan kömri we gurumdyr*. Gurum uglewodorod saklaýan maddalar, meselem, nebit, tebigy gazlar howasyz şertlerde gyzdyrylyp, alynýar. Şonuň ýaly-da, kömri kislorodsyz şertlerde gyzdyryp koks alynýar. Koks bolsa metallurgiýada polat, çöýün almak üçin ulanylýar. Uglerodyň ähli görnüşleriniň eremesi kyndyr. Agaç we haýwan kömürleriniň adsorbsiýa bolan ýokary derejedäki ukyby maddalary garyndylardan arassalamakda peýdalanylýar. Gurum gara reziniň önümçiliginde, reňk, tuş we ş.m. taýýarlamakda ulanylýar.

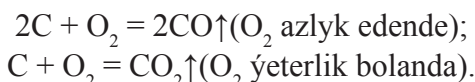
Bitewi polimer gurluşynda dürli gibridd ýagdaýlardaky uglerod atomlarynyň utgaşdyrylmany uglerodyň köp sanly amorf formalarynyň döremegine ýol açýar. Amorf uglerodyň nusgawy mysaly onuň *áýnauglerod* diýlip atlandyrylýan formasydyr. Onda almazyň, grafitiň karbiniň gurluş fragmentleri (parçalary) öz aralarynda tertipsiz ýagdaýda baglanyşýarlar. Ol käbir uglerodly maddalary termiki dargadyp alynýar. Áýnauglerod – uglerodyň adaty modifikasiýalaryna mahsus bolmadyk unikal häsiýetli konstruksiýa materialydyr. Áýnauglerodyň eremesi kyn (tä 3700°C -ä çenli gaty ýagdaýdalygyna galýar), beýleki eremesi kyn materiallaryň aglabasy bilen deňeşdirilende onuň dyklyzlygy uly däl ($1,5 \text{ g/sm}^3$), ýokary mehaniki berklige eýedir we elektrik geçirijidir. Áýnauglerod agressiw sredalaryň (gurşawlaryň) aglabasynda (gyzdyrylyp eredilen aşgarlarda we duzlarda, kislotalarda, okislendirijilerde we beýlekilerde) örän durnuklydyr. Áýnaugleroddan ýasalan dürli formaly önümler (turbajyklar, silindrlar, stakanlar we başgalar) uglerodly maddalar termiki dargadylyp ýa-da áýnauglerod preslenilip alynýar. Áýnauglerodyň unikal häsiýetleri ony atom energetikasynda, elektrohimiýa önümçiliklerinde, aýratyn agressiw sredalar üçin apparaturalary ýasamakda ulanmaga mümkinçilik berýär. Pes dyklyzlygy, üzülmeklige bolan ýokary berkligi hem-de ýokarlandyrylan

termodurnuklylygy bolan aýna görnüşli uglerodly süýüm kosmonawtikada, awiasiyada we beýleki ugurlarda ulanylýar.

Himiki taýdan uglerod has gyzykly häsiýetlere eýedir. Onuň alnan täze wodorod birleşmeleri millionlarçadyr. Ol oksidleri CO, CO₂ karbidleri CaC₂, karbonatlary Na₂CO₃, CaCO₃, kislotalary H₂CO₃ we beýleki birleşmeleri emele getirýär. Kömürturşy gazy CO₂ bolsa, sodany Na₂CO₃ we beýlekileri öndürmek üçin giňden ulanylýar. Kömür kislotasynyň duzlaryna *karbonatlar* (Na₂CO₃), turşy duzlaryna bolsa, gidrokarbonatlar (NaHCO₃) diýilýär. (Na₂CO₃ – kalsinirlenen soda, NaHCO₃ – çay sodasy atlary bilen bellidirler. Olar himiýada we beýleki pudaklarda giň ulanylýarlar. Olar aşgar häsiýetlerini ýüze çykarýarlar. K₂CO₃ potaş diýilýär. CO₂ we NH₃ karbamid emele getirýär:



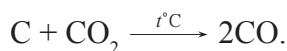
Uglerod adaty şertde durnukly bolsa-da, gyzdyrylanda kislorodda gowy ýanyp, iki sany CO, CO₂ oksidleri emele getirýär:



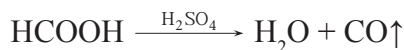
Uglerod monooksidi CO zäherli gazdyr, ol köplenç, uglerod doly ýanmadyk halnda emele gelyär:



Uglerod monooksidi CO – reňksiz, yssyz, suwda az ereýän zäherli gaz bolup, adaty şertlerde inert birleşmedir. Senagatda aşa gyzdyrylan kömrüň üstünden kömür turşy gazyny CO₂ goýberip alynýar:

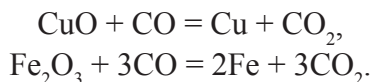


Tejribehanada CO garynja kislotasyny konsentrirlenen H₂SO₄ täsir etdirilip alynýar. Şonda H₂SO₄ diňe onuň suwuny aýyrýar, netijede, HCOOH dargaýar:



CO – zäherli gaz bolany üçin, senagat kärhanalarda onuň howadaky kadasy (normasy) 0,03 mg/L. Ol awtomobilleriň çykarýan gazynyň düzüminde bolup, ýaşaýş üçin howpludyr.

Ýokary temperaturada CO güýçli gaýtaryjydyr. Onuň bu häsiýeti magdanlardan metallary almakda peýdalanylýar.



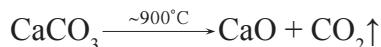
Uglerodyň (II) oksidi CO howada mawy ýalyn bilen ýanyp köp mukdarda ýylylyk çykarýar:



Şonuň üçin ony başga gazlar bilen garyp gaz ýangyýy – generator we suw gazy görnüşinde ulanýarlar.

Uglerodyň (IV) oksidi CO_2 – kömürturşy gazy ýa-da uglerod dioksidi adaty şertlerde reňksiz, howadan 1,5 esse agyr, suwda ereýän gazdyr. Ol dem almany we ýanmagy goldamayar, ýöne ýaşyl ýaprakly ösümlüklerde iýmitiň çeşmesidir (fotosintez). CO_2 6 MPa basyşda adaty temperaturada suwuk hala geçýär we gaz ballonlarda saklanylýar. Ballon açylanda kömürturşy gazy bugaryp, juda gaty sowayar we gazyň bellibir bölegi gar şekilli massa öwrülýär. Oňa gury buz diýilýär, çünki buz (H_2O) erände duran ýeri öl, CO_2 erände bolsa, gury bolýar.

CO_2 adamyň, haýwanyň çykarýan deminde, howada (0,03 %), köp mineral suwlaryň (narzan, boržomi, Berzeňni) düzüminde saklanýar. Senagatda ony hek daşyny gyzydyryp alýarlar:



Bu usul arkaly ir wagtdan bäri sönmedik hek CaO alnypdyr.

Tejribehanada CO_2 -ni hek daşyny kislota, köplenç HCl, täsir etdirilip alýnýar.

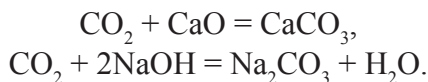


Uglerodyň (IV) oksidi CO_2 kislota oksidi bolup, suwda erände juda gaty gowşak kömür kislotasyny H_2CO_3 emele getirýär. Ol şol bada ýene-de H_2O -a we CO_2 -ä dargaýar:

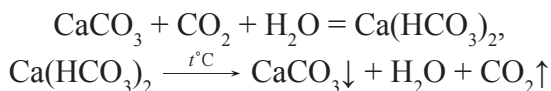


Ýöne, H_2CO_3 duzlary gaty durnukly, oňa *karbonatlar* diýilýär. H_2CO_3 iki esasly kislota hökmünde duzlaryň iki hataryny – turşy (Na HCO_3) we orta (Na_2CO_3) duzlary emele getirýär.

CO_2 – kislota oksidi hökmünde esas oksidleri we gidroksidler bilen duz emele getirýär:

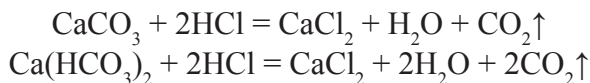


Aşgar-ýer metallaryň karbonatlary suwda eremeýärler, olaryň gidrokarbonatlary bolsa, ereýärler:



Bu reaksiýa suw gaýnadanda onuň düzümindäki Ca, Mg gidrokarbonatlary dargap karbonata – CaCO_3 , MgCO_3 öwrülip kesmek emele getirýärler.

Kömür kislotasynyň duzlary güýçli kislotalar bilen reagirleşip CO_2 gazyny bölüp çykarýarlar:



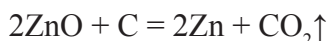
Şu reaksiýalary, karbonatlary we gidrokarbonatlary bilmek üçin peýdalanylýar, şeýle hem turşy topragyň kislotalylygyny azaltmak üçin owradylan hek daşy sepilýär:



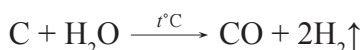
Kömür kislotasynyň duzlaryndan köp duşýany we ulanylýanlary şu aşakdakylardyr: CaCO_3 – kalsiý karbonaty, hek daşy, mermer daşy, hek diýen atlar bilen bellidir. Natriý karbonaty Na_2CO_3 – soda, ak külke – aýna, sabyn, kagyz önümçiliklerinde, dokma we nebit senagatynda giňden ulanylýar. NaHCO_3 – ýmit, içgi sodasy – ak reňkli külke, lukmançylykda (medisinada), çörek, konditer senagatynda hem-de emeli usul bilen mineral suwlary almakda, otsöndürijileri doldurmakda ulanylýar. K_2CO_3 potaş – ak külke, ösümlikleriň külünde köp bolýar. Ol suwuk sabyn, oda çydamly aýna almakda ulanylýar.

Uglerod kükürt bilen kükürtuglerod CS_2 -ni emele getirýär. Ol şeýle aşa zäherli sinil kislotasyny HCN emele getirýär. Bu kislota we onuň KCN duzy örän güýçli zäherlidir. Nebit, tebigy gaz, daş kömür, torf, agaçlar – bularyň hemmesi uglerodyň birleşmeleridir. Bular, esasan, ýangyç hökmünde giňden ulanylýar. Olar himiki çig mal hökmünde hem ulanylýarlar. Biziň ýurdumyz tebigy gaza örän baýdyr. Ol ýylylyk berijiligi boýunça beýleki hemme ýangyçlardan ýokarydyr.

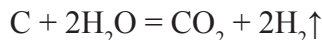
Öňki aýdyşymyz ýaly, uglerod organiki himiýany emele getirýär. Biz oňa aýratyn serederis. Ýene-de bir bellemeli zat, ol hem uglerodyň bir-birine daşyndan meňzeş bolmadyk allotropiki görnüşleriniň diňe ugleroddan durýanlygyny hem olary (almazy, grafiti, karbini) ýakmak arkaly subut edip bolýar. Olaryň haýsysy okislendirilse hem ahyrky önüm CO_2 alynýar. Kömrüň gaýtaryjylyk ukyby diňe bir kislorodda ýüze çykman, ol demri, misi, sinki, gurşuny we başga-da, köp metallary gaýtarmaga ukyply bolany üçin kömür we CO metallurgiýada karbotermiki usul bilen metallary almakda giňden peýdalanylýar.



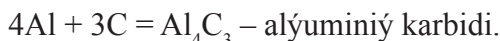
Suw buguny gaty gyzdýrylan kömrüň içinden goýberilende, «suw gazy» diýilýän H_2 bilen CO garyndysy emele gelýär:



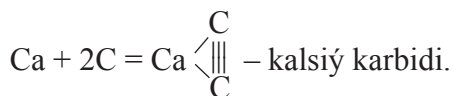
Şeýle reaksiýa gaz generatorynda 1200°C-dan ýokary temperaturada geçýär. Eger-de temperatura 1000°C-dan aşakda bolsa, CO₂ emele gelýär:



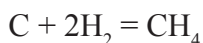
Uglerod okislendiriji hökmünde hem birnäçe metallar we metal däller bilen reagirleşýär. Onuň metallar bilen emele getirýän birleşmelerine *karbidler* diýilýär.



Karbidleriň iş ýüzünde iň ähmiýetlisi kalsiý karbididir CaC₂. Ol asetileniň önümçiliginde ulanylýar.



Elektrik dugasynyň temperaturasynda uglerod wodorod bilen metany emele getirýär.



Kremniý. Kremniý Si (1s²2s²2p⁶3s²3p²) walent elektronlarynyň sany boýunça uglerodyň analogy bolup durýar. Ýöne, kremniý atomynyň ölçegi uly, ionlaşma energiýasy kiçi, elektrona bolan srodstwowy uly we atomynyň polýarlaşma ukýby uly. Şonuň üçin hem, üçünji periodyň elementi bolan kremniý bir görnüşli elementleriniň gurluşy we häsiýetleri boýunça 2-nji periodyň elementi bolan ugleroddan düýpli tapawutlanýar. Maksimal koordinasiýa sany 6, has mahsusy koordinasiýa sany –4. 3-nji periodyň beýleki elementleri ýaly, kremniý üçin hem $p_{\pi} - p_{\pi}$ -baglanyşyk mahsusy dälir we hut şonuň üçin hem, ugleroddan tapawutlylykda, onuň üçin *sp*- we *sp*²-ýagdaýlar durnuksyzdyrlar. Kremniý birleşmelerinde +4 we –4 okislenme derejelere eýedir.

Başga bir nukdaýnazardan kremniniň we uglerodyň häsiýetleriniň dürlüligi kremniniň atomynda wakant *d*-orbitallaryň barlygy bilen düşündirilýär. Kremniý üçin C–F we C–O baglanyşyklar has mahsusdyrlar. Hususan-da, şonuň üçin Ýerde kremniý kislorod birleşmeleri görnüşinde duşýar. Tebigy kremniý üç sany stabil izotoplardan durýar: (durnukly) ²⁸₁₄Si (92,27%), ²⁹₁₄Si (4,68%) we ³⁰₁₄Si (3,05%).

Kremniý kisloroddan soň Ýerde iň köp ýaýran elementdir. Kremniý jansyz tebigatyň esasy düzýän elementdir. Ol Ýer gabygynyň 27,6%-ini tutýar. Ýer şarynyň gabygynyň ýarsyndan hem köpüsi kremnezýomdan SiO₂, kwarsdan, silikat we alýumosilikat jynslaryndan durýar.

Kremniý diňe birleşmeler görnüşinde Ýer şarynyň gabygynyň esasy düzýär. Onuň wajyp birleşmeleri: kremniý dioksidi SiO₂ (çäge, dag hrustaly, kwars, çakmak daşy, ametist we ş.m.), kremnezýom, meýdan şpaty, slýuda we kremniý kis-

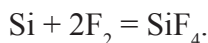
lotalarynyň duzlary – *silikatlar*. Duzlaryndan köp duşýany kwars, toýun, meýdan şpatlary, laý, granitler, balzatlardyr.

Ondan başga-da kremniý dioksidi SiO_2 köp bolmadyk mukdarda ösümlikleriň ählisinde diýen ýaly, olaryň ýapraklarynda, baldaklarynda bolýar, şeýle hem ol guşlaryň ganatlarynyň, haýwanlaryň ýüňüniň düzümine girýär.

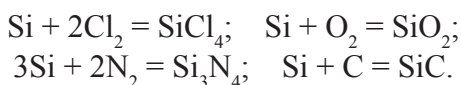
Walent orbitallarynyň mahsusy sp^3 – gibritleşmesine laýyklykda, kremniniň almaza meňzeş (kubiki) modifikasiýasy has durnuklydyr. Almaz ýaly, ol hem kyn ereýär (ereme we gaýnama temperaturalary, degişlilikde, 1415°C we 2600°C), port we ýokary gatylygy (Moos boýunça – 7) bilen tapawutlanýar, aýnanyň ýüzüni çyzýar. Baglanyşygynyň kem-käsleýin delokallaşmagy netijesinde bu modifikasiýanyň garamtyl-çal reňki, örän ýalpyldawuk, dury däl metalliki görnüşi bardyr. Onuň kristallary oktaedr (kem-käsleýin ýoýulan) görnüşli; dykzlylygy $2,420 \text{ g/sm}^3$. Kremniniň geksagonal (grafit görnüşli) modifikasiýasy durnuksydyr.

Kremniniň metal dällik häsiýeti ugleroda garanda az, elektrootrisatelligi – 1,8. Arassa kremniý elektrik toguny örän pes, ýaramaz geçirýär, otag temperaturasynda kremniý ýarymgeçirijidir ($\Delta E = 1,12 \text{ eV}$), çünki örän ujypsyz mukdarda garyndy bolanda, geçirijiligini üýtgedýär.

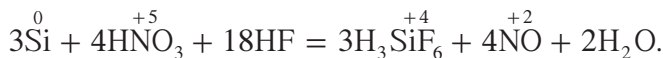
Adaty şertde kristalliki kremniý inert, onuň magniý bilen gaýtarylyp alnan amorf (goňur külke) görnüşi reaksiýa girmäge has ukyply bolup, diňe fluor bilen birleşýär:



Flordan başga sada maddalar bilen, kremniý, köplenç, gaýtaryjylyk häsiýetlerini ýüze çykaryp, diňe gyzdyrylanda özaratäsirleşýär. Meselem, ol hlor bilen 400°C -da okislenýär, 600°C -ä çenli gyzdyrylanda kislorodda ýanýar; azot bilen diňe 1000°C -da, uglerod bilen bolsa, 2000°C -da, degişlilikde, nitrid Si_3N_4 we karbid SiC emele getirip özaratäsirleşýär:

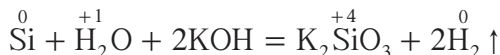


Düzümde kislorod saklaýan kislotalarda – okislendirijilerde kremniý passiwirleýär we diňe plawik HF we azot HNO_3 kislotalarynyň garyndysynda ereýär:



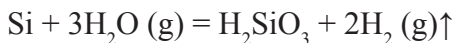
Bu reaksiýada HNO_3 okislendirişi, HF bolsa, kompleks emele getiriji sreda bolup hyzmat edýär. Reaksiýanyň netijesinde kremniý durnukly $+4$ okislenme derejesine geçýär; durnukly SiF_6^{2-} ftorkompleksiniň düzümine girýär (erän SiF_6^{2-} üçin $\Delta G_f^\circ = -2133 \text{ kJ/mol}$).

Kremniý aşgarlarda (onuň suw ergininde) wodorodyň bölünip çykmagy bilen güýçli ereýär:

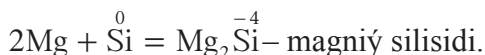


Şunlukda, okislendirijiniň wezipesini suw ýerine ýetirýär, OH⁻-ionlar kompleks emele getiriji sreda bolup hyzmat edýärler.

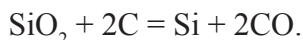
Suw bilen adaty şertlerde kremniý reagirleşmeýär, ýöne ýokary temperatura-larda aşakdaky reaksiýa bolup geçýär:



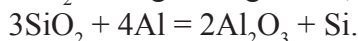
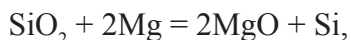
Kremniniň okislendirijilik işjeňligi diňe käbir metallara degişlilikde, ýüze çy-karylýar, meselem:



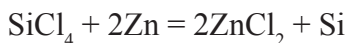
Senagatda tehniki arassalykdaky erkin kremniý (95 ÷ 98 %), elektrik peçlerde onuň dioksidini SiO₂ koks bilen gaýtaryp, alynýar:



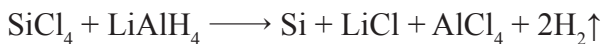
Tejribehana şertlerinde gaýtaryjy hökmünde magniý, alyuminiý ulanylýar:



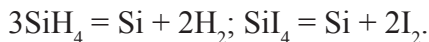
Ýöne şunlukda, garyndylar bilen güýçli hapalanan kremniniň mele külkesi emele gelyär. Şonuň üçin ol köpsanly çylşyrymly usullar bilen arassalanylýar. Me-selem, ony metalliki (Zn, Al we beýleki) rasplawlardan gaýtadan kristallaşdyrmak arkaly kristalliki ýagdaýa geçirmek bolýar. Ýarym geçiriji elementler üçin zerur bolan aýratyn aša arassa Si ýokary temperaturada dörthlorly kremnini SiCl₄ sinkiň buglary arkaly gaýtaryp,



ýa-da



şeýle hem onuň wodorod birleşmelerini ýa-da kremniý iodidini SiI₄-i termiki dar-gadyp, alynýar:

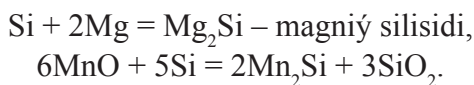


Kremniý goşmaça zonalaýyn eretmek arkaly arassalanylýar. Kremniniň mo-nokristallaryndan degişli goşundylar bilen bilelikde dürli ýarymgeçiriji gurluşlar (güýçlendirijiler, üýtgeýän elektrik togy göneldijiler, we ş.m.) ýasalýar. Husu-san-da, kremniý fotoelementlerinden (ýagtylyk energiýasyny elektrik energiýa öw-

rüjilerden) kosmiki apparatlardaky radioappaturalaryň elektrik energiýa bilen üpjün edýän Gün batareýalary guruldy.

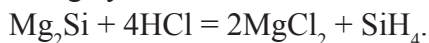
Ýarymgeçiriji tehnikadan başga-da kremniý gaplar üçin material, metallurgiýada polatlara ýokary korroziýa garşy durnuklylygy bermek üçin giňden ulanylýar. Şu maksatlar üçin demir magdanyny we kremnezýomy bilelikde koks bilen gaýtarylyp alynýan kremniniň Fe bilen emele getirýän splawy (ferrosilisiý) ulanylýar. Ferrosilisiý kislotalaryň täsirine örän durnuklydyr, şonuň üçin hem kislota çydamly önümleri öndürmekde peýdalanylýar. Ol dürli splawlaryň komponenti, gaýtaryjy; guýma önümler üçin Al–Si splawlary hökmünde hem ulanylýar. Polatda kremniniň mukdary 4% bolup, bu polat aňsat magnitlenip we magnitsizlenip bilýär. Olardan transformatorlar, generatorlar, hereketlendirijiler taýýarlanylýar. Polatda kremniniň mukdary 16%-den köp bolsa, onda ol kislota garşy durnukly bolýar. Şeýle polatlardan himiýa senagatynyň enjamlary taýýarlanylýp, ýasalýar.

Metallar kremniý bilen okislendirilende ($700 \div 1200^\circ\text{C}$) ýa-da degişli oksidleriň we kremniý garyndysy inert atmosferada gyzdyrylanda, otrisatel okislenme derejeli kremniý birleşmeleri – *silisidler* emele gelýärler.



Olar gurluşlary we häsiýetleri boýunça karbidlerden tapawutlanýarlar. Silisidler gyzgyna we kislota çydamly splawlary almak üçin, ýokary temperaturalaýyn ýarymgeçiriji materiallar hökmünde ulanylýar. Agressiw atmosferada $1600 \div 1700^\circ\text{C}$ gyzgynlyga çydamly molibdeniň disilisidinden MoSi_2 elektrik peçleriniň gyzdyryjylary ýasalýar. *f*-elementleriň silisidleriniň kábiri neýtronlary we ş.m. siňdiriji hökmünde atom energetikasynda peýdalanylýar.

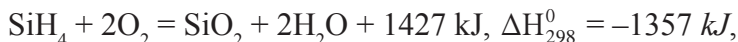
Silisidlere kislota täsir etdirilende, kremniniň wodorodly birleşmesi (kremniwodorod) SiH_4 – *silan* emele gelýär:



Silan – metan ýaly, reňksiz gaz we howada öz-özünden ýanýan, güýçli gaýtaryjy, zäherli gazdyr.

Kremniniň wodorodly birleşmeleri (*kremniwodorodlar* ýa-da silanlar) biri-birliriniň hem-de wodorodyň garyndysyndan gowşadylan HCl kislotasyny magniy silisidine (Mg_2Si) täsir etdirilip alynýar. Düzümi we gurluş formulalary boýunça (SiH_4 , Si_2H_6 we ş.m., tä olaryň iň soňky belli agzasy Si_8H_{18} -e çenli) kremnewodorodlar ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, bu ýerde $n \leq 8$) uglewodorodlaryň metan hataryna ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) meňzeşdirler. Olaryň fiziki häsiýetlerinde hem köp meňzeşlik duýulýar. Tersine, iki klasyň hem birleşmeleriniň umumy himiki häsiýetnamalary düýpli tapawutlanýarlar: inert uglewodorodlaryň tersine, silanlar adatdan daşary örän täsirleşmäge ukyp-

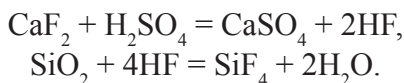
lydyrlar. Howada olar ýeňil ot alýar we köp ýylylyk bölüp çykarmak bilen SiO_2 -ä we suwa öwrülip,



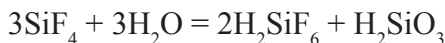
reaksiýa boýunça ýanýar. Molekuladaky kremniý atomlarynyň sanynyň artmagy bilen silanlaryň durnuklylygy peselýär.

Azot bilen kremniniň täsirleşmesi 1300°C temperaturadan ýokarda bolup geçýär. Emele gelen kremniý nitridi ak külke bolup, himiki taýdan örän durnuklydyr (onuň wozgonkasy diňe 1900°C töweregi).

Kremniý galogenidlerini SiHal_4 gönüden-göni sada maddalaryň özaratäsirleşmesi netijesinde alsa bolýar. Tetraftorid SiF_4 , adatyça, $\text{SiO}_2 + \text{CaF}_2$ garyndysyna konsentrasiýalanan kükürt kislotasynyň täsiri netijesinde alynýar ýa-da ftorwodorod HF bilen SiO_2 täsirleşende emele gelýär:



Kremniý ftoridi SiF_4 – ýiti ysly reňksiz gazdyr. Ol suw bilen birleşip, kremniý-ftorwodorod kislotasyny (H_2SiF_6) emele getirýär:



Bu kislota we onuň duzlary örän zäherlidir. Onuň duzlaryna *kremniýftoridler* ýa-da *ftorsilikatlar* diýilýär. Meselem, Na_2SiF_6 – natriýftorsilikaty. Olar insektisid hökmünde suwy ftorirmekde, kislota çydamly sementleriň, syrçalaryň, emallaryň we beýlekileriň önümçiliginde, gurluşykda we başga maksatlar üçin ulanylýar.

Kremniniň durnukly birleşmesi SiO_2 – kremniý dioksidi, *kremnezýom* hasaplanýlar, ol atom kristallik gözenekli maddadyr. Onuň birnäçe modifikasiýalary bar. Ol kristallik we amorf görnüşinde bolup bilýär. Himiki arassa görnüşde, tebigatda, esasan, kristalliki SiO_2 – dag hrustaly we *kwars* mineraly (geksagonal gurluş), şeýle hem *kristobalit* (kubiki gurluş) we *tridimit* (geksagonal gurluş) görnüşinde duş gelýär. SiO_2 modifikasiýalary kremnikislorod SiO_2 tetraedrleriniň giňişlikde özara ýerleşişleriniň tebigaty boýunça tapawutlanýarlar.

Kremnezýom kyn ereýär (1713°C), örän gaty we himiki taýdan durnukly. Oňa diňe ftor, plawik kislotasy we gaz görnüşli HF, şeýle hem aşgarlaryň erginleri we fosfor kislotasy täsir edýär. SiO_2 adaty şertlerde suwda eremeýär, ýöne 150°C -dan başlap, onuň ereýjiligi artyp, 500°C -da 0,25 %-e ýetýär.

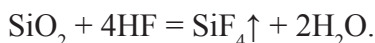
Kremnezýom aňsatlyk bilen aýna görnüşindäki ýagdaýa geçýär. SiO_2 -niň kristalliki modifikasiýalaryndan tapawutlylykda, kwars aýnasynda SiO_2 tetraedriki gurluş birlikleri tertipsiz ýerleşýärler (3.9-njy b sur. ser.). Kwars aýnasy himiki we

termiki taýdan örän çydamlydyr. Ol himiki apparaturalary we optiki abzallary ýasamakda ulanylýar.

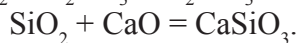
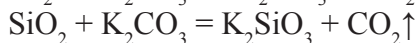
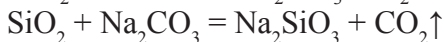
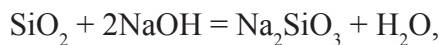
Kristallik kremniý dioksidi – *kwars* we onuň görnüşleri, agat, dag hrustaly, ýaşma ýaly owadan minerallar görnüşde tebigatda ýaýrandyr. Kwars dag jisimleriniň, granitiň düzümine girýär.

Amorf kremnezýom tebigatda käbir minerallaryň: *halsedonyň*, *opalyň* $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *agatyň* we ş.m. esasyny tutýar. Ýer şekilli amorf kremnezýoma *diatomit*, *trepel* (kizelgur) ýaly minerallar hem degişlidir. Ol emeli usul bilen hem alynýar. Kwars çägesi aýna, sement, farfor we beýleki önümçiliklerde ägirt köp mukdarda ulanylýar. Adaty çäge kwarsyň SiO_2 uşajyk zirelerinden ybaratdyr, ýöne ol ak däl-de, garyndylaryň barlygynda çäge reňkinde bolýar. Kremnezýom çäge görnüşinde gurluşyk materiallaryny almakda, gurluşyk işlerinde, aýna, keramika, sement we abraziw (üpürdik) önümçiliklerinde giňden ulanylýar. Kwars kristallarynyň elektrik meýdanynyň täsiri astynda deformirlenme ukyby ses ýazyjy we dörediji apparaturalarda, şeýle hem ultrases yrgyldylaryny generirlemekde peýdalanylýar.

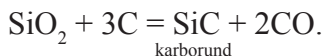
Kislotalardan diňe plawik kislotasy HF täsir edýär we gaz halynda SiF_4 bölünip çykýar:



Şu reaksiýanyň kömegi bilen çüýşäniň ýa-da aýnanyň ýüzüne hat ýazmak, şekil çekmek bolýar. SiO_2 – kislota oksidi bolup, gyzdyrylanda köp maddalar bilen reaksiýa girýär:



Eger-de elektrik pejinde çäge bilen koks bellibir gatnaşykda aş (2000 °C-ä çenli) gyzdyrylsa, SiC – kremniý karbidi emele gelýär. Oňa *karborund* diýilýär.

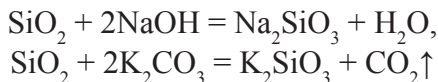


Karborund almaz ýaly örän gaty maddadyr. Ol ýonuýy maddalary, berk plitalary we beýlekileri ýasamakda ulanylýar.

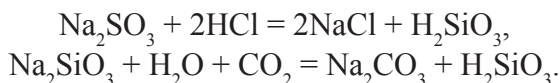
Kremniý dioksidi birnäçe kremniý kislotalaryny emele getirýär. Ýöne, SiO_2 suwda eremeýär, şonuň üçin onuň kislotalary sowa ýol bilen alynýarlar.

Belläp geçişimiz ýaly, kremniý dioksidi kislota oksididir. Oňa gowşak suwda az ereýän, umumy formulasy $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ bolan kremniý kislotalary – ortokremniý kislotasy H_4SiO_4 we metakremniý kislotasy H_2SiO_3 degişlidir. Olaryň duzlaryna *silikatlar* diýilýär. Silikatlaryň köpüsi suwda eremeýärler. Suwda diňe

aşgar metallaryň silikatlary Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 we ş.m. ereýärler. Olar aşakdaky ýaly gyzdıryp eretmek arkaly alynýar:



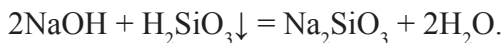
H_2SiO_3 – metakremniý kislotasy, durnuksyz iki esasly kislotadyr. Ony onuň duzlaryna başga kislotalary täsir etdirip alyp bolýar:



H_2SiO_3 suwda ýaramaz ereýänligi üçin kolloid ergin ýaly çökündi bolup çökýär. Metakremniý kislotasy durnuksyz we gyzdırylanda dargaýar:



H_2SiO_3 aşgarlarda ereýär we duz emele getirýär.

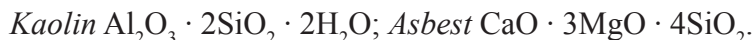


Ol iki esasly kislota hökmünde iki basgançakly dissosirleşýär:



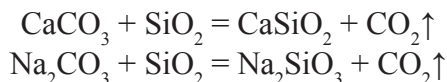
Aýna meňzeşligi we suwda ereýänligi üçin bu duzlaryň (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3) erginlerine *suwuk aýna* hem diýilýär. Olary kislota çydamly sementi, betony almak üçin gurluşykda, şeýle hem ýelimleri almakda, matany, agajy oda çydamly, suw geçirmeýän görnüşe getirmek üçin hem ulanylýar. Tebigy silikatlar we kremnezýom çüýşe, farfor, jäch, keramiki önümleri almak üçin giňden ulanylýar.

Silikatlar tebigatda köpsanly minerallar, asbest, talk, seolitler, bentonitler we alýumosilikatlar görnüşinde duş gelýär. Olaryň formulasy aşakdaky oksidler görnüşinde aňladylýar:

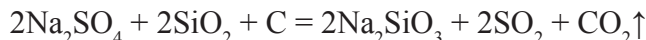


Silikatlar dag jynslarynyň: granitiň, gneýsiň, bazaltyň, dürli slanslaryň ş.m. düzümine girýärler. Gymmat bahaly daşlaryň köpüsi, meselem, zümerret, topaz, akwamarin tebigy silikatlardyrlar.

Birnäçe metallaryň silikatlaryny we kremnezýomy (kwars görnüşinde) kalsiý karbonaty (mermer, hek daşy) we natriý karbonaty (soda) bilen garyp, gyzdıryp bişirmek arkaly aýna öndürilýär. Reaksiýa geçende ilki:



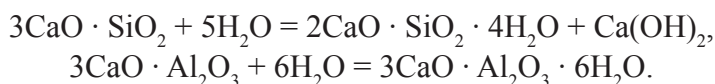
Ondan soňra $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3 + 4\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ – aýna emele gelýär. Soda Na_2CO_3 bolmadyk ýagdaýynda ol Na_2SO_4 we kömür C bilen çalşylýar:



Aýna suwda eremeýär. Sodanyň deregine potaş K_2CO_3 ulanylsa, kwars aýnasy alynýar. Ol ultramelewşe şöhleleri geçirýär, ýokary temperatura çydamly we suw degende hem döwürlemeýär. SiO_2 , potaş K_2CO_3 we gurşunyň oksidi PbO_2 bilen garyp bişirilse, hrustal alynýar. Reňkli çüýşeleri, aýnalary almak üçin dürli oksidler goşulýar: Cr_2O_3 – ýaşyl, CoO – gök, MnO_2 – gyzyl reňk berýärler.

Durmuşda we senagatda iň köp ulanylýan zatlaryň biri-de keramiki önümleridir: kerpiç, turbalar, plitkalar we başgalar. Olar hem kremniý esasynda toýundan we metallaryň oksidlerini ýörite ýakmak arkaly alynýar. Farfor, faýans: çäýnek-käseleler, gap-gaçlar we beýlekiler hem şeýle usulda alynýarlar. Olaryň käbirlerine glazur çalyp, ýörite owadan reňkler (syrçalar) alynýar.

Silikatlaryň esasynda alynýan zatlaryň arasynda iň ähmiýetlileriniň biri-de *sementdir*. Onuň himiki düzümi: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Ol toýuny hek bilen garyp ýakmak arkaly alynýar. Sement toprak bilen hek daşy garyp bişirilende emele gelen massa klinker diýilýär. Klinker uwelende emele gelen massa bolsa, *sement* diýilýär:



Sement suw bilen garylyp, sement ergini alynýar. Ol çagyl bilen garylada bolsa, beton emele gelýär. Betona armatura girizmek arkaly demirbeton alýarlar. Olaryň bolsa gurluşykda ähmiýeti uludyr. Bu ugurda biziň ýurdumyzda Kelete sement zawody, Aşgabat aýna zawody, köpsanly kerpiç zawodlar we başgalar bardyr.

Keramika hem topraktan bişirilip alynýan önümdir. Toýun ýakylyp bişirilende (adatça, 900°C -da) bolup geçýän esasy reaksiýany shematiki aşakdaky ýaly görkezip bolar:



Germaniý, galaýy, gurşun. Germaniý – pytraňny ýaýran element bolup, oňa magdanlary emele getirmek mahsus dälidir. Ol, esasan, tebigy silikatlar we sulfidler bilen bilelikde duşýar, käbir kömürlerde gabat gelýär. Galaýynyň esasy mineraly – *kassiterit* SnO_2 (galaýy daşy), gurşunyňky *galenitdir* PbS (gurşun ýalpyldysy). Gurşun uranyň U we toriniň Th radioaktiw dargamagynyň aňyrky önümi hökmünde olaryň minerallarynda bardyr.

Ge–Sn–Pb hatarynda sada maddalaryň metalliki häsiýetleri güýçlenýär. Germaniý – sarymtyl öwürginli kümüşsow-ak reňkli, daşyndan metala meňzeş, ýöne almaza meňzeş gözenegi bardyr. Galaýy polimorfdyr. Adaty şertlerde $13,2^\circ\text{C}$ -dan

ýokary temperaturada durnukly β -modifikasiýa (ak galaýy) görnüşinde bolýar (dykzlygy $7,29 \text{ g/sm}^3$); bu – kümüşsow-ak metal, onuň kristalliki gözenegi atomlary oktaedriki koordinasiýaly geksagonal gurluşy bardyr. Sowadylanda ak galaýy almaza meňzeş gurluşly (dykzlygy $5,85 \text{ g/sm}^3$) α -modifikasiýa (çal galaýa) öwrülýär. $\beta \rightarrow \alpha$ geçiş udel göwrümiň (25,6%) ulalmagy bilen bilelikde geçýär, onuň bilen baglanyşyklykda galaýy külkä öwrülip dargaýar. Gurşun metallara mahsus gyraň merkezleşdirilen kubuň gurluşuna eýe bolan garamtyl-çal ýumşak, emma örän agyr metaldyr.

Galaýynyň we gurşunyň wajyp splawlary tipografiýada ($84 \div 62\% \text{ Pb}$, $4 \div 8\% \text{ Sn}$, $10 \div 25\% \text{ Sb}$, $2 \div 4\% \text{ As}$), podşipnik ýasamakda (Sb we Cu goşundyly $80 \div 60\% \text{ Pb}$ ýa-da Sn) ulanylýan we kebşirmek üçin ýeňil ereýän ($80 \div 60\% \text{ Pb}$, $17 \div 40\% \text{ Sn}$, $2,5\%$ -e çenli Sb ýa-da $90 \div 50\% \text{ Sn}$, galany Pb) splawlardyr.

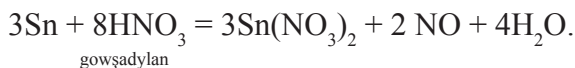
Ge-Sn-Pb hatardaky metalliki alamatlaryň güýçlenmegi olaryň himiki häsiýetleriniň üýtgemeginiň tebigatynda hem görünýär. Adaty şertlerde Ge we Sn howanyň we suwuň täsirine durnuklydyrlar. Gurşun howada okislenýär – gögümtil-çal oksid plýonkasy bilen örtülýär, şonuň üçin onuň hem metalliki ýylpyldysy bolmaýar. Ge , Sn we Pb gyzdýrylanda metal dälleriň aglabasy bilen özaratäsirleşýärler. Şunlukda, Ge(IV) , Sn(IV) we Pb(II) birleşmeleri, meselem, GeO_2 , SnO_2 we PbO ; GeCl_4 , SnCl_4 we PbCl_2 emele gelýärler.

Elektrohimiki hatarda Ge wodoroddan soň, Sn we Pb gönüden-göni wodorodyň oň ýanynda ýerleşýärler. Şonuň üçin hem, Ge HCl we H_2SO_4 ýaly kislotalar bilen özaratäsirleşmeýär. Üst-ýüzünde eremeýän PbCl_2 we PbSO_4 duzlaryň emele gelmegi netijesinde, gurşun gowşadylan HCl we H_2SO_4 kislotalaryň täsirine durnuklydyr. Konsentrirenen HCl we H_2SO_4 kislotalarynda Sn we Pb HECl_2 we H_2ECl_4 kislotalaryny berýärler ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ we Pb).

Sada maddalaryň himiki tebigatyndaky tapawut olaryň azot kislotasy bilen täsirleşmelerinde anyk görünýär. Azot kislotasy bilen okislendirilende Ge germaniý kislotasyna H_2GeO_3 ($\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Sn bolsa, galaýy kislotasyna ($\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) geçýär:

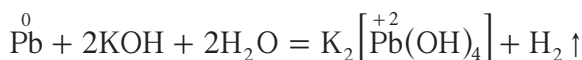
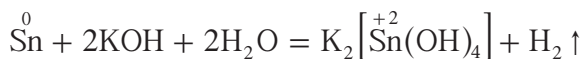


Gowşadylan azot kislotasynda Sn özüni metal ýaly alyp barýar, ýagny galaýy (II) nitraty emele gelýär:

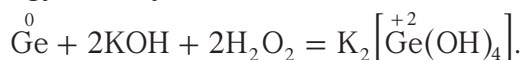


Gurşun azot kislotasynyň islendik konsentراسiýasynda özüni metal hökmünde alyp barýar we onda $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ emele getirýär.

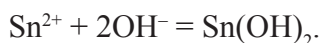
Aşgarlaryň suw erginleri bilen galaýy we gurşun gyzdyrylanda özaratäsirleşýär:



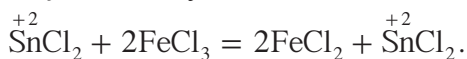
Germaniý bolsa, aşgarlarda diňe okislendirijileriň, meselem, wodorod peroksidiniň H_2O_2 gatnaşmagynda ereýär:



Galaýy +2 we +4 okislenme derejelerini ýüze çykarýar. Sn^{2+} we OH^- ionlar galaýy gidroksidini $\text{Sn}(\text{OH})_2$ emele getirýär:



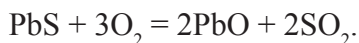
$\text{Sn}(\text{OH})_2$ – amfoter gidroksidi. Ol $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ we başga-da birnäçe gaýtaryjy hökmünde ulanylyan birleşmeleri berýär.



Gurşunyň gidroksidi $\text{Pb}(\text{OH})_2$ amfoter häsiýetlidir, hloridleri – PbCl_2 , iodidleri – PbI_2 , sulfatlary – PbSO_4 , sulfidleri – PbS we beýlekileri emele getirýär. Ol +2; +4 okislenme derejelerini görkezýär. Okislenme derejesi +2 gurşunyň duzlaryna *plýumbitler*, +4 okislenme derejeli gurşunyň duzlaryna bolsa, *plýumbatlar* diýilýär (PbCl_4). Gurşunyň ähli ereýän birleşmeleri zäherlidir.

Germaniý reňkli metallaryň magdanlarynyň gaýtadan işlenilmeginiň goşmaça önümlerinde, şeýle hem kömrüň käbir görnüşleriniň ýakylmagy netijesinde alnan külden, kokshimiýa önümçilikleriniň zyňyndylaryndan alynýar. Germaniýniň birleşmeleri birnäçe yzygider operasiýalaryň kömegi bilen GeO_2 -ä geçirilýärler we soňra alnan GeO_2 wodorod bilen gaýtarylýar. Ge, esasan, zonalaýyn eretmek arkaly arassalanýar. Arassa germaniýniň esasy bölegi ýarymgeçirijiler tehnikaşynda giňden ulanylýar.

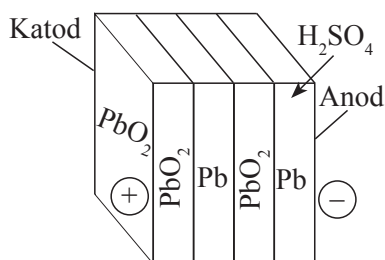
Galaýy Sn kassiteriti kömür bilen gaýtarylyp alynýar. Galaýynyň demriň üst-ýüzündäki örtgüsiniň (köne konserwa bankalary) aşgarlarda eretmegiň we ony erginden elektrolitiki ýol bilen çykarmagyň hasabyna onuň regenerasiýasy (yzyna gaýtarylyp alynmagy) ägirt uly ähmiýete eýedir. Gurşun almak üçin galenit PbS mineraly ýakylýp, gurşun (II) oksidine PbO geçirilýär:



Soňra uglerod (kömür) bilen dikeldilip, Pb alynýar.

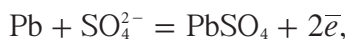
Galaýy, esasan, demri galaýylamakda – konserwa senagatynda köp mukdarda harçlanýan «ak ýasy ýuka tagta demir» almakda ulanylýar. Galaýy folgasy (staniol)

kondensatorlary taýýarlamakda ulanylýardy (häzirki wagtda ol alýuminiý folgasy tarapyndan gysylp çykarylýar). Gurşundan akkumulýator plastinkalary, elektrik kabelleriniň uçlary ýasalýar; radioaktiw we rentgen şöhlelenmelerden goranmakda, himiýa senagatynda korroziýa durnukly material hökmünde, tehnikada we harby maksatlarda giňden ulanylýar. Metallaryň ikisi hem ýeňil ereýän splawlary taýýarlamakda giňden ulanylýar.

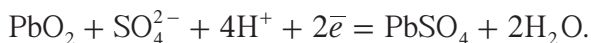


11.5-nji surat.
Gurşun akkumulýatorynyň gurluşy

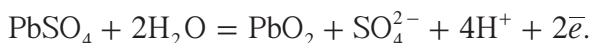
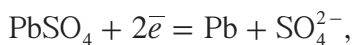
Gurşun köp mukdarda akkumulýator ýasamak üçin ulanylýar. Ulanylmaga taýýar gurşun akkumulýatory gözenekli gurşun plastinalardan ybaratdyr (11.5-nji surat). Olaryň birleri gurşunyň dioksidi bilen, beýlekileri bolsa, metalliki öýjükli gurşun bilen doldurylýar. Plastinalar elektrolite – kükürt kislotasynyň H_2SO_4 35 ÷ 40 %-li erginine çümdürilýär. Şeýle konsentrasiýada kükürt kislotasynyň ergininiň udel elektrik geçirijiligi maksimal bolýar. Akkumulýator işlände (zarýadsyzlananda) metalliki gurşun okislenýär,



gurşunyň dioksidi bolsa, gaýtarylýar:



Ol zarýadlananda bolsa, tersine, şeýle täsirleşmeler geçýär:



Şeýlelikde, gurşun akkumulýatorynda metalliki gurşun (otrisatel zarýadlanýar) anod, PbO_2 bolsa, položitel zarýadlanyp, katod bolup hyzmat edýär.

§ 11.7.2. Goşmaça IV B içki toparyň elementleri

Goşmaça IV B içki toparyna *d*-elementlerden üç element: titan Ti, sirkoniý Zr, gafniý Hf we emeli alnan element rezerfordiý – Rf elementleri girýärler. Olar doly elektron analogdyrlar we titanyň içki toparyny emele getirýärler. Lantanoid gysylmasy zerarly, zirkoniý bilen gafniniň atomlarynyň we ionlarynyň ölçegleri birmeňzeşdir. Şonuň üçin hem, olary bölmek organiki däl tehnologiýanyň çylşyrymly meseleleriniň biridir. Toparyň elementleri baradaky käbir maglumatlar aşakdaky tablisada berilýär:

Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ereme temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
22	Titan Ti	47,90	[Ar] 3d ² 4s ²	1668	4,505
40	Sirkoniý Zr	91,22	[Kr] 4d ² 5s ²	1855	6,50
72	Gafniý Hf	178,49	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	2220	13,36
104	Rezerfordiý Rf	[261]	[Rn] 4f ¹⁴ 6d ² 7s ²	—	—

Germaniniň içki toparynyň elementlerinden tapawutlylykda, titanyň içki toparynda atom tertip belgisiniň (nomeriniň) artmagy bilen durnukly okislenme derejesi ýokarlanýar. Titanyň we onuň analoglary üçin +4 okislenme derejesi mahsusdyr, ýöne Ti (III) we seýrek Ti(II) elementleri duşýar. Meselem, titan üçin oksidler TiO, Ti₂O₃, TiO₂ we fluoridler TiF₂, TiF₃, TiF₄, sirkoniý we gafniý üçin ZrO₂, HfO₂ we ZrF₄, HfF₄ durnuklydyrlar.

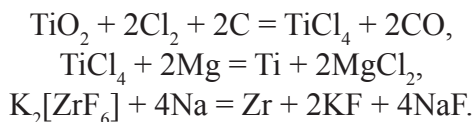
Titan üçin koordinasiýa sany 6 we seýrek 4, Zr we Hf üçin bolsa, ýokary koordinasiýa sanlary 7 we 8 mahsusdyr. Olaryň metallik häsiýetleri galaýydan Sn, gurşundan Pb ýokarydyr.

Ýer gabygynda titan ýeterlik derejede köp ýaýrandyr, ýöne köp bolmadyk mukdarda, tebigatda, esasan, demirli magdanlarda, *rutil*–TiO₂, *titanomagnetit* FeTiO₃·nFe₃O₄, *ilmenit* FeTiO₃, *perowskit* Ca TiO₃, *sfen* CaTiSiO₅ (Uralda) minerallarynda duş gelýär. Sirkoniý we gafniý pytraňny elementlerdirler, sirkoniniň iň wajyp minerallary *sirkon* ZrSiO₄ we *baddaleit* ZrO₂ hyzmat edýär. Gafniý özbaşdak minerallaryny emele getirmeýär, ol sirkoniý bilen bilelikde gabat gelýär.

Sada madda görnüşinde titan, sirkoniý we gafniý – kümüşsow ak metallardyr. Titan ýeňil metallara, sirkoniý bilen gafniý agyr metallara degişlidirler. Olaryň ählisi hem kyn ereýärler. Adaty şertlerde olaryň α-modifikasiýalary (geksagonal gözenek), ýokary temperaturalarda bolsa – β-modifikasiýalary durnuklydyr.

Bu metallar adaty temperaturada howada korroziýa durnuklydyrlar, bu bolsa, olaryň üst-ýüzlerinde EO₂ gorag plýonkasynyň barlygy bilen düşündirilýär.

Titan, sirkoniý we gafniý agressiw sredalaryň köpüsünde himiki taýdan durnuklydyrlar. Olaryň himiki işjeňligi ýokary temperaturalarda ýüze çykarýandyklary sebäpli olary arassa görnüşde almak köp kynçylyklary döredýär. Adatça, bu metallar argonyň ýa-da geliniň atmosferasynda tetragalogenidler arkaly magnitermiki we natritermiki gaýtaryp alynýar:



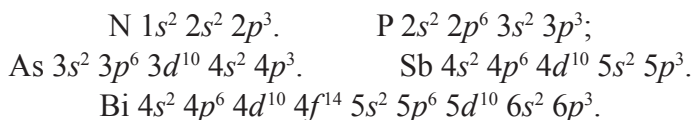
Titan ýeňil, güýçli oda we korroziýa çydamly metal, Al we beýlekiler bilen splawlary uçar, suwasty we kosmiki gämileriň gurluşygynda örän wajyp konstruksiýa materially bolup hyzmat edýär.

Sirkoniý (gafniden arassalanan ýagdaýda) we onuň käbir splawlary neýtronlary serpikdirýän konstruksiýa materiallary hökmünde atom energetikasynda ulanylýar. Gafniniň ulanylýan ýeri köp däl: ol hem atom energetikasynda, ýöne neýtronlary siňdiriji hökmünde, häzirki zaman elektron tehnikasynda (telewizion trubkalaryň katodlary) ulanylýar.

§ 11.8. V toparyň elementleri

§ 11.8.1. Baş V A içki toparyň elementleri

Baş içki VA topara azot N, fosfor P, myşýak As, surma Sb we wismut deňişlidirler. Olaryň hemmesi *p*-elementlere deňişli bolup, atomlarynyň elektron konfigurasiýasyna laýyklykda



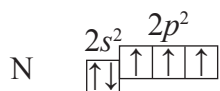
azot we fosfor *nusgawy görnüşli* (tipiki) *elementlere* deňişlidirler, myşýak, surma we wismut *myşýagyň* içki toparyna birigýärler.

Bu elementler baradaky käbir maglumatlar aşakdaky tablisada getirildi:

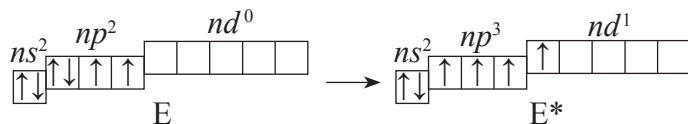
Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ereme temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
7	Azot N	14,0067	[He] 2s ² 2p ³	−210,01	0,879 (−195,81°C)
15	Fosfor P	30,97376	[Ne] 3s ² 3p ³	44,2 (ak P)	1,82 (ak P) 2,69 (gara P)
33	Myşýak As	74,9216	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	815 (36 atm)	5,72
51	Surma Sb	121,76	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	630,5	6,69
83	Wismut Bi	208,9804	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	271,0	9,79

Elektron konfigurasiýalaryndan görnüşi yaly, azotyň we fosforyň daşky elektron gatlagynda baş sany walentli elektronlary bolup, doly, durnukly ýagdaýa geçmek üçin olara 3 elektron ýetmeýär. Şonuň üçin hem, azot we fosfor iň pes – (−3) (NH₃, PH₃, AlN, Ca₃P₂) we iň ýokary – (+5) okislenme derejelerini (HNO₃, H₃PO₄) görkezýärler. Ondan başga hem azot +4, +3, +2, +1, 0, −3, −2, −1 fosfor bolsa, +4, +3, +1, 0, −3, −2 okislenme derejede bolýarlar.

Walentli elektronlaryň orbitallarda ýerleşişlerinden azotyň oýandyrylan ýagdaýynyň ýokdugy görünýär:



Beýleki P, As, Sb we Bi elementleriň boş d -orbitallarynyň bolany üçin, olar oýandyrylan ýagdaýa geçip, walentligini başe ýetirip bilýärler:



Azotda boş d – orbitalyň ýokdugy sebäpli, ol bir jübüt elektrony bilen donor-akseptor baglanyşygyny (NH_4^+) emele getirmäge ukyplydyr.

Metal däl elementleriň alamatlarynyň gowşamagy we metal elementleriň alamatlarynyň güýçlenmegi As–Sb–Bi hatarynda atomlaryň we ionlaryň ölçegleriniň ulalmagy, ionlaşma energiýalarynyň bolsa, kiçelmegi bilen şertlendirilýär. Olaryň elektrootrisatellikleri: N=3, P=2,1, As=2,0, Sb=1,9, Bi=1,9. Şonuň üçin hem, azot we fosfor metaldällere, wismut bolsa, metallara, surma ikisine hem deň derejede degişlidirler. Bu elementleriň walentligi wodorodly birleşmelerde üçe (EH_3) we kislorodly birleşmelerde bolsa, başe (E_2O_3) ýetirilýär.

Baş VA içki toparyň elementlerinden in ähmiýetleri azot we fosfordyr. Olar s -elementdirler.

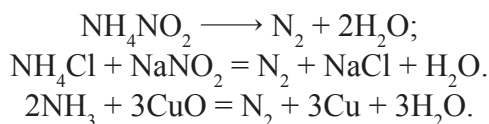
Azot. Ol nusgawy metal dällere element bolup, elektrootrisatelligi boýunça diňe ftordan we kisloroddan asgyn gelýär (3,0). Ikinji periodyň p -elementleri ýaly, azotda sp^3 , sp^2 we sp gibridleşme ýagdaýynda bolup bilýän dört sany walentli elektrony bardyr. Soňky iki gibridleşme ýagdaýlarda, deňşililikde, bir we iki π -baglanyşygyň emele gelmegi mümkindir. Ol öz birleşmelerinde -3 , -1 , $+1$, $+3$, $+5$, şeýle hem $+2$ we $+4$ okislenme derejelerine eýedir. Tebigy azot iki sany durnukly ^{14}N (99,635 %) we ^{15}N (0,365 %) izotoplardan durýar.

Sada madda hökmünde azot molekulasy iki atomly, polýar däl kowalent baglanyşykly N_2 -dir. Tebigatda azot köp ýaýran element bolup, howanyň 78,2%-ini tutýar. Minerallaryndan çili we hindi selitralary ($NaNO_3$ we KNO_3) senagatda uly ähmiýete eýedir. Şeýle hem azot aminokislotalar, beloklar hökmünde ähli janly organizmleriň düzümine girýär. Azot kaliý, fosfor bilen bir hatarda ösümlüklere örän gerekdir. Şeýle hem azot birleşmeleri reňkleri, boýaglary, raketa ýangyçlarynyň okislendirijilerini, dări we beýlekileri öndürmek üçin gerekdir. Ol tebigatda hemişe öwrülişik edip, aýlanyp durýar.

Adaty şertde azot yssyz, reňksiz, tagamsyz gaz, suwda az ereýär. Ol suwda we beýleki eredijilerde hem, az ereýär: $0^\circ C$ -da, 100 ml suwda 2,33 ml azot ereýär. Azot molekulasynda atomlar üçleýin baglanyşyk bilen baglanyşandyr: $N \equiv N$. Bu moleku-

la örän berkdir: 3000 °C-den ýokary temperaturada onuň dissosiasiýasy başlanýar we diňe 0,1 %-i atomlara dargaýar. Ol howadan azajyk ýeňildir. Onuň ereme we gaýnama temperaturalary örän pes, degişlilikde, –210,0 °C-a we –195,81 °C-a deňdir. Azotyň molekulasyňyň N₂ berkligi sebäpli azotyň birleşmeleriniň köpüsi endotermikdir. Mundan başga-da, olaryň emele gelme entropiýasy otrisatel bahalydyr (N₂ – gaz). Bu ýerden molekulýar azotyň himiki taýdan işjeňligi pesligi, azot birleşmeleriniň termiki durnuksyzlygy we gyzdyrylanda ýeňillik bilen dargaýandygy gelip çykýar. Şonuň üçin hem, azot Ýerde, esasan, erkin ýagdaýda bolýar.

Senagatda azot fraksiýalaýyn kowulma arkaly howadan alynýar: howa suwuk hala öwürlip, soňra suwuk howa bugardylanda ilki azot bölünip çykýar (gaýnama temperaturasy $t_{\text{gaýn.}} = -195,81\text{ °C}$) soňra kislorod aýrylýar ($t_{\text{gaýn.}} = -183,0\text{ °C}$). Tejribehanada azot ammoniý nitritini we ammiagy dargadyp alynýarlar.



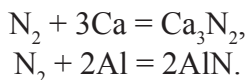
Adaty şertde N₂ örän inerti. Otag temperaturasynda ol diňe litiý metaly bilen birleşýär:



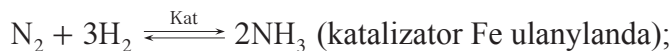
Munuň sebäbi azotyň molekulasynda bir σ -(sigma) we iki π (pi)-baglanyşyk bolup, olaryň üzülmegi üçin köp energiýa harç edilmelidir.



Emma gyzdyrylanda N₂ birnäçe metallar – magniý, kalsiý, titan bilen täsirleşip, nitridleri emele getirýär.



Şonuň üçin hem, metallar howada ýananda diňe bir oksidler däl-de, nitridler hem emele gelýär. Ýokary temperaturada katalizator ýa-da elektrik zarýady ulanylsa, onda azot işjeňleşip hem okislendiriji, hem gaýtaryjy bolup bilýär. Ol wodorod bilen ýokary basyşda katalizatoryň gatnaşmagynda birleşýär.

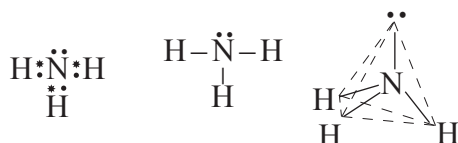


Kislorod bilen bolsa 3000 ÷ 4000 °C-da täsirleşip başlaýar.



Azot inert bolsa-da ýörite şertlerde onuň bilen köp elementler özara birleşýärler. Kowalent nitridlerden iň ähmiýetlisiniň biri-de wodorod nitridi H₃N – ammiak-

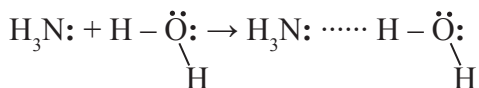
dyr. Adaty şertlerde ammiak – demikdiriji ýiti ysly, reňksiz, zäherli gazdyr. H_3N molekulasy trigonal piramidanyň formasyna ($d_{\text{NH}} = 0,10 \text{ nm}$, $\text{HNH} = 107,3^\circ$) eýedir. Ammiakda azotyň okislenme derejesi – 3, şonuň üçin hem, ammiak gaýtaryjydyr. Ammiak molekulasynda bir bölünmedik elektron jübütini saklaýar. Şonuň üçin ol donor täsirleşmelerine gatnaşýar. Onuň elektron we gurluş formulasy aşakdaky ýalydyr:



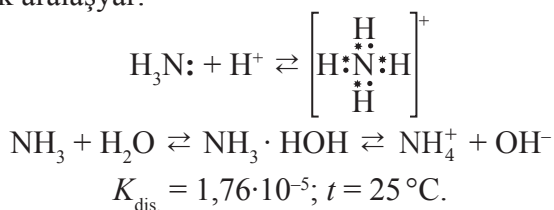
N–H baglanyşygyň polýarlygy H_3N molekulalarynyň arasyndaky wodorod baglanyşyklaryny şertlendirýär. Şonuň üçin hem, ammiagyň ereme (-80°C) we gaýnama (-36°C) temperaturalary ýeterlik derejede ýokarydyr; ol uly bugarma entalpiýasy bilen häsiýetlendirilýär. Ol adaty basyşda, $-33,4^\circ\text{C}$ -da dury suwuklyga öwrülýär. Ammiak has-da pes basyşda ($0,7 \div 0,8 \text{ MPa}$) ýeňillik bilen suwuklanýar we köp ýylylyk kabul edýär. Onuň sowadyjy maşynlarda ulanylmagy şuna esaslanandyr. Suwuk ammiak polat ballonlarda saklanýar.

Ammiak suwda oňat ereýär. Adaty şertlerde 20°C -da suwuň 1 göwrümi ammiagyň 700 gowrümünü eredýär. Onuň konsentrlenen 25 mass. % ergini NH_3 saklaýar. Ammiagyň suwdaky erginine naşatyr spirti hem diýilýär. Adaty lukmançylykda (medisinada) ulanylýan *naşatyr spirti* düzüminde 10% NH_3 saklaýar. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ammiagyň suwda ereýjiligi peselýär.

Ammiak molekulasynda bir bölünmedik elektron jübütini saklaýar. Şonuň üçin hem, ol donor täsirleşmelerine gatnaşýar. Suwda erände NH_3 we H_2O molekulalarynyň arasynda ilki wodorod baglanyşygy



soňra bolsa, proton H^+ bilen donor-akseptor baglanyşygyny emele getirýär we aşakdaky deňagramlylyk aralaşýar:

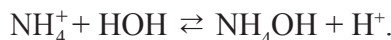


Şonuň üçin ammiagyň suw ergini tok geçirip, gowşak aşgar sreda görkezýär.

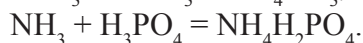
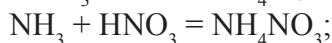


Bu babatda NH_4^+ – ammoniý iony, kompleks iondyr, ol suwuň molekulasyndan bir protony (H^+ ionyny) özüne donor-akseptor baglanyşygy bilen birleşdirilip, ammiak kompleks birleşmeleri emele getirýär.

Ammoniý duzlary aňsatlyk bilen gidrolizleşýärler:

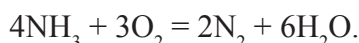


Ammiagyň in esasy himiki häsiýetleriniň biri hem onuň kislotalar bilen reagirleşip ammoniýniň duzlaryny emele getirmegidir:



Ammoniý duzlaryndan: NH_4Cl ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; NH_4NO_3 we başgalar has bellidir. Olardan NH_4NO_3 ammiak selitrasy hökmünde dökün bolup hyzmat edýär.

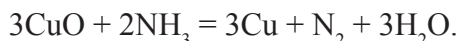
Ammiak gaýtaryjy hökmünde kislorodda okislenip azot emele getirýär:



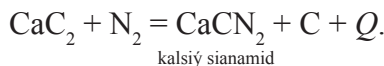
Bu reaksiýada katalizator ($\text{Kat} = \text{Pt}, \text{Cr}_2\text{O}_3$) peýdalanylanda, onuň mehanizmi üýtgeýär:



Şu reaksiýa *ammiagyň katalitiki okislenmesi* diýilýär. Belläp geçişimiz ýaly, NH_3 – güýçli gaýtaryjydyr:



Tebigatda ammiak organiki maddalar çüýrände emele gelýär. Azotyň wodorod bilen birleşip ammiagy emele getirýändigini häzir bize belli bolsa hem, oň baglanyşan azoty almak örän çylşyrymly meseledir. Ilkinji ammiagyň alnyşynyň usuly bolup sianamid usuly hyzmat edipdir (1904 ý.). Ol ýokary temperaturada şeýle geçýär:

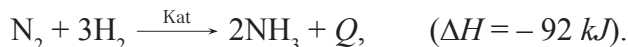


Kaliý sianamidi 0,6 MPa basyşda suw bugunyň täsiri astynda aňsat dargaýar we ammiak emele gelýär:

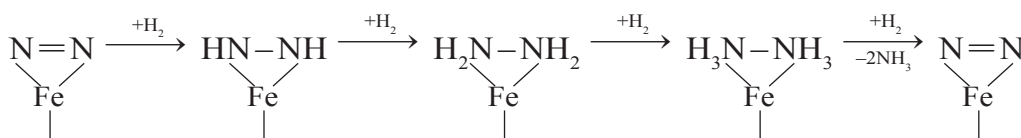


CaCN_2 -niň gurluş formulasy: $\text{Ca} = \text{N} - \text{C} \equiv \text{N}$, ýagny ol sianamidiň önümidir. Bu ýerden bu usulyň ady gelip çykýar.

Emma bu usul azot birleşmelerine bolan uly islegi kanagatlandyryp bilmeýär. Soňra XX asyryň başlarynda ammiagyň N_2 we H_2 arkaly sintezi oýlanyp tapylýar:



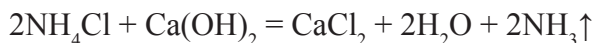
Bu reaksiýa ekzotermiki gaýdymly reaksiýadyr we ol $500 \div 600^\circ\text{C}$ temperaturada, $20265 \div 101325 \text{ kPa}$ basyşda we katalizatoryň (kaliý we alýuminiý oksidi garylan demir Fe) gatnaşmagynda geçýär. Göni reaksiýanyň ekzotermiki bolandygy sebäpli, Le-Şateliýeniň prinsipi boýunça onuň optimal şertleri pes temperaturadyr. Şonuň üçin hem, temperatura $500 \div 600^\circ\text{C}$ -dan ýokary bolmaly däl. Basyş ýokary derejede saklanmaly, çünki gaýdymly reaksiýada $2 \text{ mol } NH_3$ -den $4 \text{ mol } N_2$ we H_2 emele gelýär. Demir katalizatory şeýle işleýär:



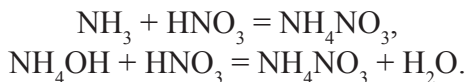
Ammiagy sintezlemekde H_2S , CO , H_2O oksid ýaly maddalar hem ýaramaz täsir edýär, şonuň üçin hem, reaksiýa gatnaşýan gazlar gowy arassalanmalydyr. Ammiak sintezlenende N_2 we H_2 garyndysynyň bellibir bölegi NH_3 -e öwrülýär, galan bölegi ýene-de önümçilige yzyna gaýtarylyp eltilýär.

Reaksiýa girmedik maddalary, onuň önüminden aýryp, ýene-de reaksiýa apparatyna gaýtarylyp getirip, ulanylyp, geçirilýän tehnologiýa proseslere *sirkulirlenýän tehnologiýa proses* diýilýär. Sirkulirlenýän tehnologiýa prosesiniň hasabyna azot bilen wodorodyň garyndysynyň peýdalanylyşyny 95%-e ýetirip bolýar. Häzirki wagtda ammiak senagatda ýokardaky usulda öndürilýär we alnan ammiak soňra azot oksidlerini, azot kislotasyny we duzlaryny öndürmekde ulanylýar.

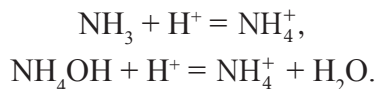
Tejribehana şertinde ony ammoniý hloridini sönen hek bilen garyp gyzdýryp alyp bolýar:



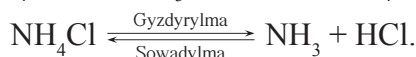
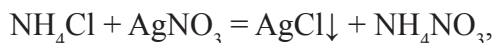
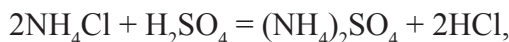
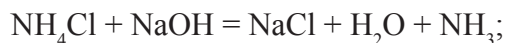
Ammoniniň duzlary köp häsiýetleri boýunça başga metallaryň duzlaryna meňzeşdir. Olaryň hemmesi suwda gowy ereýär we ionlara dargaýan kristalliki maddalardylar. Olary kislotalara NH_3 ýa-da NH_4OH täsir etdirip alyp bolýar:



Ion görnüşde:



Olar duzlara mahsus ähli reaksiýalara gatnaşýarlar:



NH_4^+ ionyň hil analizi üçin onuň duzlaryna aşgar täsir etdirilip gyzdyrylsa, bölünip çykýar, ony bolsa ysy boýunça bilmek bolar.

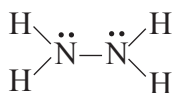


Beýleki şertlerde ol azotyň (II) oksidine NO çenli okislenýär.

Ammiagyň duzlary termiki taýdan örän durnuksyz. Gyzdyrylanda olar dargaýarlar. Ammiagyň özi we onuň duzlary giňden peýdalanylýar. Ammiak NH_3 ammoniniň duzlaryny, azot kislotasyny, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 (ammiak selitrasy), $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (karbamid) we beýlekiler ýaly örän möhüm azot dökünlerini öndürmek, boýag we derman maddalary almak üçin peýdalanylýar. Suwuk ammiak sowadyjylarda, ammiagyň suw ergini lukmançylykda (medisinada), öýde ulanylýar. Suwuk ammiak we onuň suw ergini dökün hökmünde hem ulanylýar.

Ammiakdan başga azot wodorod bilen şu aşakdaky birleşmeleri hem emele getirýär.

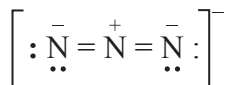
Gidrazin N_2H_4 reňksiz gigroskopiki suwuklyk bolup, oňat gaýtaryjydyr. Onuň molekulasyňyň gurluş formulasy aşakdaky ýalydyr:



Gidroksilamin NH_2OH ak gaty madda ($t_{\text{ereme}} = 33,1^\circ\text{C}$) bolup, ýokary temperaturalarda partlap dargamaga ýykgyň edýär. Onuň molekulasyňyň gurluş formulasy aşakdaky ýalydyr:



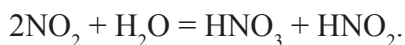
Wodorodyň dinitridonitraty (V) HNN_2 ýa-da HN_3 adaty şertlerde reňksiz uçujy ($t_{\text{gayn.}} = 37^\circ\text{C}$) suwuklyk bolup, ondaky azidionyň NN_2^- (N_3^-) N^+ walent orbitallarynyň sp – gibridleşmegi netijesinde liniýalaýyn forma eýedir:



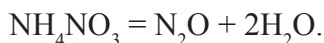
Bu ion okislendirijidir we okislendirijilik häsiýetleri boýunça azot kislotasyny ýatladýar.

HNN_2 we käbir beýleki azidler urgudan ýa-da gyzdyrylanda partlamak bilen dargaýarlar. Gurşun azidiniň $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ detonator hökmünde ulanylmagy hem şuna esaslanýar.

Azot adaty şertlerde kislorod bilen gönüden-göni täsirleşýärler, ýöne ýokary temperaturada, elektrik razrýady bolanda kislorod bilen 5 sany düzümlerindäki azot atomynyň okislenme derejesi +1-den 5-e çenli bolan oksidleri: N_2O ; NO ; N_2O_3 ; NO_2 ; N_2O_5 emele getirýär. Azot oksidleri örän güýçli okislendirijilerdirler we dürli häsiýetlidirler. Olar suwda eredilende azotly HNO_2 , azot HNO_3 kislotalaryny berýärler.

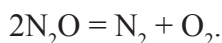


Azot (I) oksidi (gemoksidi) N_2O ammoniý nitraty NH_4NO_3 darganda emele gelýär:

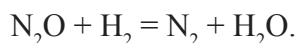


Ol reňksiz gowşak ýakymly ysly we süýjümtil tagamly gazdyr (ereme temperaturasy $t_{\text{ereme}} = -90,91^\circ\text{C}$, $t_{\text{gaýn}} = -88,56^\circ\text{C}$). Oňa «şadyýanlandyryjy gaz» hem diýilýär, çünki azrak dem alnanda, serhoş ediji täsiri bardyr. Ol suwda az ereýär we duz emele getirmeýän oksidlere degişlidir.

Azot (I) oksidi N_2O gyzdyrylanda (700°C -da), azota we wodoroda dargaýar:

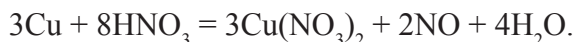


Şonuň üçin hem, ol hemme maddalar üçin oksidlendiriji bolup bilýär:

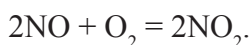


Azot monooksidi NO reňksiz, suwda ýaramaz ereýän gazdyr. Ol kislota emele getirmeýär.

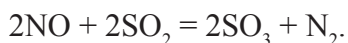
Azot (II) oksidi NO tejribehanada azot kislotasynyň 30÷35%-li erginine mis Cu täsir etdirilip alynýar:



NO okislenme-gaýtarylma täsirleşmesine ukyplydyr. Ol hem okislendiriji, hem gaýtaryjydyr. Meselem, O_2 bilen aňsat okislenýär: howanyň kislorody bilen gönüden-göni birleşip, goňur gaz emele getirýär:



Ol okislendiriji hem bolup bilýär:

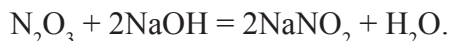


Azot (III) oksidi N_2O_3 (oňa başgaça azotly angidrid hem diýilýär) gara-gök suwuklykdyr. Ony azot mono- we dioksidleriniň biri-birleri bilen reagirleşende geçýän gaýdymly reaksiýa boýunça alyp bolýar:

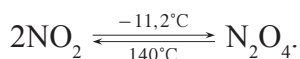


Ol ýene-de NO we NO_2 oksidlere dargaýar.

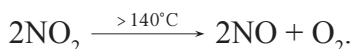
N_2O_3 kislota oksidi bolup, azotly kislotalary HNO_2 emele getirýär. Ol aşgarlar bilen duzlary – *nitritleri* emele getirýär:



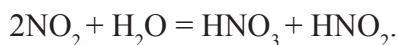
Azot dioksidi NO_2 – gyzylymtyl-goňur reňkli, mahsusy özboluşly ysly, zäherli gazdyr. NO_2 polimerleşip, dimer N_2O_4 emele getirýär. Bu dimer N_2O_4 – reňksiz, aňsat suwuklyga geçýän gazdyr:



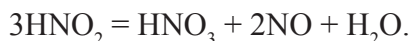
$140^\circ C$ -dan ýokary temperaturada NO_2 monooksidi we kisloroda dargaýar:



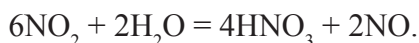
NO_2 – güýçli okslendirijidir, onda köp maddalar (kömür, fosfor, kükürt) ýanýarlar. NO_2 buglary zäherlidir. Suw bilen birleşip, azot we azotly kislotalary emele getirýär:



Emma emele gelen azotly kislota HNO_2 örän durnuksyz we çalt dargaýar:



Şonuň üçin umumy ýagdaýda NO_2 -niň suw bilen täsirleşmesini şeýle aňlatsa bolýar:

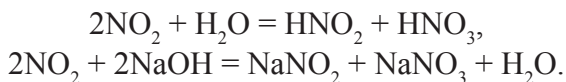


Kislorodyň barlygynda NO çalt NO_2 -ä öwrülýär. Şonuň üçin hem, jemleýji täsirleşme şeýle bolýar:



Senagatda azot kislotalary HNO_3 şeýle usul bilen alynýar.

NO_2 ýokary himiki işjeňlige eýedir: suwda erände iki kislotalary hem HNO_2 we HNO_3 emele getirýär.



Suwda erän kislorod artykmaç bolsa, onda diňe azot kislotasy emele gelýär:



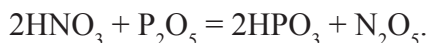
Tejribehanada NO_2 -ni misi konsentirlenen azot kislotasynda eredip almak bolýar.



Azot (V) oksidi N_2O_5 (oňa başgaça *azot ангидриди* hem diýilýär) reňksiz, dury kristaldyr. Ol 30°C -da ereýär. Eýýäm otag temperaturada dargaýar.



N_2O_5 fosfor (V) oksidi azot kislotasy bilen täsirleşende emele gelýär:



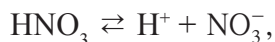
Azot (V) oksidi N_2O_5 örän güýçli okislendirijidir. Birleşmeleriň köpüsi N_2O_5 atmosferasynda ýanýarlar, ol suw bilen azot kislotasyny HNO_3 emele getirýär:



Azot kislotasynyň duzlaryna *nitratlar*, azotly kislotanyň duzlaryna bolsa, *nitritler* diýilýär

Azot kislotasy HNO_3 – mahsusy özboluşly ysly, reňksiz suwuklykdyr. Ol howada tüsseleýär. Onuň buglary howadaky suw buglary bilen ümrüň damjalaryny emele getirýärler. Ol suw bilen islendik gatnaşykda gatysýar. Adatça, azot kislotasynyň 63 ÷ 65 %-li HNO_3 ulanylýar. Ol 83°C -da gaýnaýar (dykzlygy $1,503 \text{ g/sm}^3$).

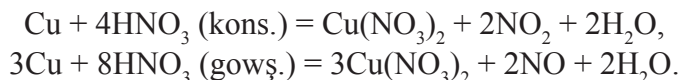
HNO_3 güýçli mineral kislotalara degişli bolup, suw ergininde doly diýen ýaly ionlara dargaýar:



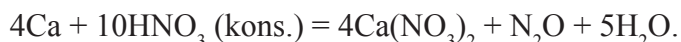
Ýylylygyň we ýagtylygyň täsirinden azot kislotasy kem-käsleýin dargaýar:



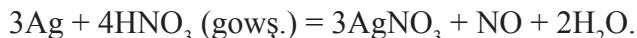
Şonuň üçin HNO_3 sowuk-salkyn we garaňky ýerde saklanylýar. Ol güýçli okislendirijidir. Onda emele gelýän maddalar – azot kislotasynyň konsentrasiýasyna we gaýtaryjynyň tebigatyna bagly bolýar:



Aşgar we aşgar-ýer metallary konsentirlenen HNO_3 -de erände N_2O emele gelýär.



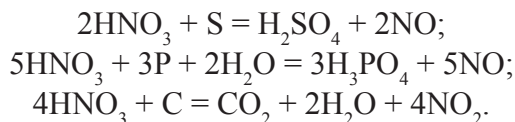
Gowşadylan azot kislotasy Pt, Au, Rh, Ta, Ag ýaly gymmat baha we agyr metallar bilen täsirleşende NO emele gelýär:



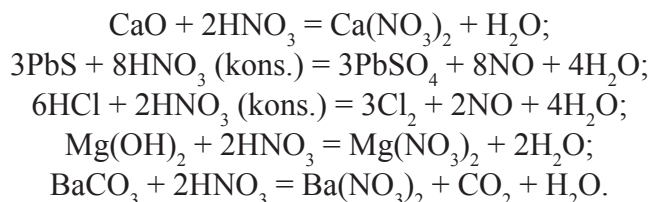
Gowşadylan HNO_3 işjeň (aktiw) metallar bilen täsirleşende iki sany duz emele gelýär:



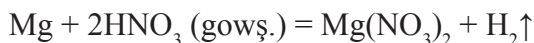
Azot kislotasy köp metal däller bilen hem reagirleşýär:



Azot kislotasynda köp suwda ereýän we eremeýän maddalar hem ereýärler:



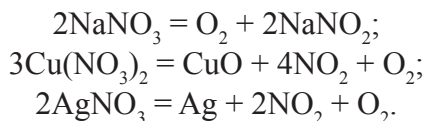
HNO_3 güýçli okislendiriji bolany üçin, ondan wodorody diňe magniý gysyp çykaryp bilýär.



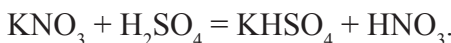
Galan metallar bilen ýokarda görkezişi ýaly, N_2O , NO, N_2 , NH_3 we ş.m. emele gelýär.

Azot kislotasynyň duzlary bolan nitratlaryň köpüsi suwda gowy ereýär, natri-niň, kaliniň, kalsiniň we ammoniniň nitratlaryna selitrallar hem diýilýär. Selitrallar dökün hökmünde (NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3), KNO_3 bolsa, däri taýýarlamakda hem peýdalanylýar. Däri 75 % KNO_3 , 15 % C we 10 % S-den durýar. NH_4NO_3 -den alýu-miniý külkesi (poroşogy) we kömür goşulyp, partlaýjylar hem taýýarlanylýar.

Azot kislotasynyň duzlary gyzdyrylanda her hili dargayarlar:

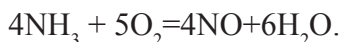


Azot kislotasynyň alnyşynyň dürli ýollary bardyr. Tejribehanada HNO_3 onuň duzlaryna konsentrlenen H_2SO_4 täsir etdirip alyp bolýar:



Senagatda azot kislotasy birnäçe ýollar bilen öndürilýär. Olardan iň köp ulanylýany ammiak usulydyr. Bu usul 3 basgançakda (stadiýada) geçýär:

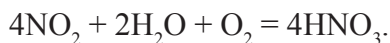
a) katalizator hökmünde Pt ulanylyp, aşakdaky täsirleşme boýunça ammiagy oksidlendirilmegi:



b) NO-ny howanyň kislorody bilen NO_2 -ä çenli oksidlendirilmegi:



ç) kislorodyň artykmaç gatnaşmagynda NO_2 -niň suwda eredilmegi:



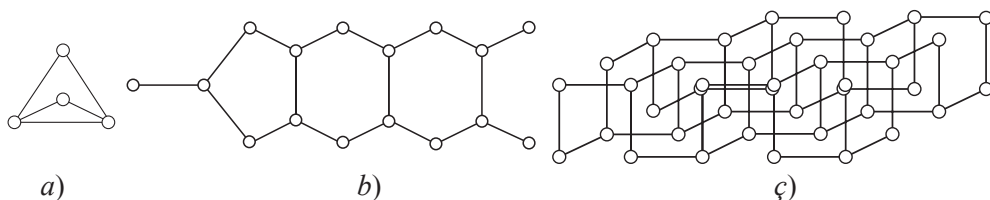
Şunlukda, senagatda 40÷60%-li HNO_3 alynýar, soňra gowşak HNO_3 bilen konsentrlenen H_2SO_4 -üň garyndysyny kowma arkaly has konsentrlenen 96÷98%-li HNO_3 öndürilýär.

Fosfor. Fosfor (P) walent elektronlarynyň sany boýunça azotyň analogydyr. Onuň $3s^2 3p^3 3d^0$ elektron konfigurasiýaly bolup, ol normal (kadaly) ýagdaýda 3, oýandyrylan ýagdaýda 5 walentlidir. Fosforyň elektrootrisatelligi azotyňkydan pes 2,1, şonuň üçin onuň –3 okislenme derejedäki birleşmeleri azotyň birleşmeleriniň sanyndan az we durnuksyzdyrlar. Fosforyň maksimal koordinasiýa sany altydyr. Azotdan tapawutlylykda fosforyň orbitallarynyň sp we sp^2 gibrid ýagdaýlary durnuksyzdyrlar. Birleşmelerinde ol –3-den +5-e çenli okislenme derejesini ýüze çykarýar. Oňa +5 okislenme derejesi has mahsusdyr.

Fosfor tebigatda ýaýran elementlere degişlidir (0,08%), erkin görnüşde düşmäýär. Onuň ýeke-täk tebigy izotopy ^{33}P bar. Durnukly okislenme derejesine laýyklykda Ýer gabygynda fosfor, esasan, fosfatlar (V) görnüşde düş gelýär. Onuň tebigatda has köp ýaýran minerallary: *gidroksilapatit* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, *florapatit* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Fosfor ösümlikleriň we janly organizmleriň düzüminde beloklarda (düzüminde fosfor bolan proteid we nukleoproteid) we beýni ýiliginde (0,38%) bardyr. Gidroksilapatit süňkün, florapatit dişiň mineral bölegini tutýar, fosforyň has çylşyrymly organiki önümleri beýniniň we degnalaryň (nerwleriň) öýjükleriniň düzümine girýär. Umuman, P adamyň agramynyň 1 %-ini tutýar.

Fosfor birnäçe allotropiki modifikasiýada bolup bilýär. Olar özaralarynda kristallik gurluşy, himiki we fiziki häsiýetleri, reňki boýunça tapawutlanýarlar. Fosforyň esasy modifikasiýalary: *ak fosfor*; *gyzyl fosfor*; *gara fosfor*.

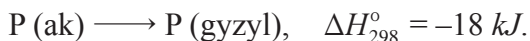
Fosfor iki atomly P_2 , dörtatomly P_4 we polimer $\text{P}_{2\infty}$ görnüşinde bolup bilýär. N_2 -ä meňzeş gurluşy bolan P_2 molekulalary ($d_{\text{pp}} = 0,19 \text{ nm}$) diňe 1000 °C temperaturadan ýokarda bolup bilýärler. Fosforyň bугy P_4 -den 800 °C-dan ýokary temperaturada P_2 -ä geçýär. Suwuk we eredijide eredilen ýagdaýda, şeýle hem 1000 °C-dan pes temperaturalarda tetraedr formasy bolan dörtatomly P_4 molekulalar durnuklydyrlar. Buglarynyň suwuň aşagynda kondensirlenmegi netijesinde ak fosfor (dykzylygy



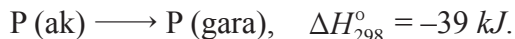
11.6-njy surat. Ak (a), gyzyl (b) we gara (ç) fosforyň gurluşlary

$1,82 \text{ g/sm}^3$) emele gelýär. Onuň düwünlerinde dört-atomly P_4 molekulalar ýerleşen molekulýar kristalliki gözenegi bardyr (11.6-njy a surat). Ak fosfor – özboluşly ysly, ýumşak reňksiz muma kybapdaş maddadyr. Ol garaňkyda ýagtylanýar. Ak fosfor *örän zäherlidir*. Gyzdrylanda ýeňil ereýär ($t_{\text{ereme}} = 44,2^\circ\text{C}$; $t_{\text{gaýn.}} = 275^\circ\text{C}$), uçujy. Suwda eremeýär diýen ýaly. Kükürtuglerodda, suwuk ammiakda, kükürdiň dioksidinde, benzolda we beýleki organiki polýar däl eredijilerde (aýratyn hem CS_2 -de) gowy ereýär. Howada aňsat okislenýär we öz-özünden ýalynlaýar. Şonuň üçin ol suwuň astynda, mümkin boldugyça garaňky ýerde saklanylýar.

P_4 molekulasynda P–P baglanyşyklar ($d_{\text{pp}} = 0,221 \text{ nm}$, $E_{\text{pp}} = 200 \text{ kJ/mol}$) ýeterlik derejede ýeňillik bilen üzülýär. Hut şunuň bilen hem ak fosforyň ýokary himiki işjeňligi we saklananda (aýratyn hem gyzdrylanda) has durnukly polimer modifikasiýalara geçmäge ýygyn edýänligi düşündirilýär. Meselem, howasyz, uzak wagtlap gyzdrylanda ($280\text{--}300^\circ\text{C}$) ak fosfor gyzyl fosfora geçýär (11.6-njy b surat):



Kadaly normal şertlerde iň durnuklysy gara fosfordyr, ýöne işjeňleşme energiýasynyň ýokarylygy sebäpli, beýleki modifikasiýalar gara fosfora adaty şertlerde geçmeýär. Ony ak fosfordan 200°C -da we $1,2 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ basyşda almak bolýar:



Gara fosfor (11.6-njy ç surat) baglanyşyklary piramidal ýerleşen fosfor üçin mahsus atom-gatlakly gözenege eýedir (goňşy atomlaryň arasyndaky uzaklyk $0,218 \text{ nm}$, gatlaklaryň arasy $0,368 \text{ nm}$, $\text{PPP} = 99^\circ$). Daşky görnüşi boýunça gara fosfor ýagjymak, grafite meňzeşdir. Ol ýarymgeçirijidir ($\Delta E = 0,133 \text{ eV}$).

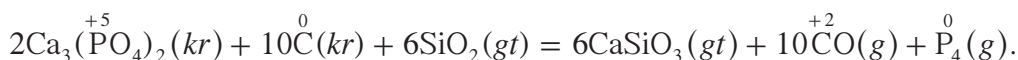
Gyzyl fosforyň birnäçe formalary bardyr. Olaryň gurluşlary gutarnykly belli däl. Olaryň piramidal baglanyşan atomlardan ybarat bolan polimer maddalarydygy bellidir. Alnyş usullaryna baglylykda gyzyl fosfor dürli häsiýetlere eýedir. Meselem, onuň dykzlygy $2,0 \div 2,4 \text{ g/sm}^3$, ereme temperaturasy $585 \div 600^\circ\text{C}$ aralykda, reňki garamtyl-goňurdan gyzyl we melewşe reňke çenli üýtgeýär.

Gyzyl fosfory suwuk şeýle hem eredijide erän ýagdaýa geçirmek üçin polimer baglanyşyklardaky baglanyşyklaryň üzülmegi zerurdyr. Şonuň üçin hem, poli-

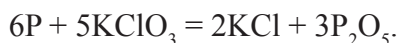
mer modifikasiýalaryň ereme temperaturalary ýokary, iş ýüzünde hiç bir eredijide eremeýärler. Gyzyly fosforyň sublimasiýasynda, ýagny gaty haldan gönüden-göni gaz halyna geçende (423°C) P_2 -niň molekulalary bug ýagdaýa geçýärler, soňra olar P_4 molekulalara rekombinirlenýärler. Şeýlelikde, buglaryň kondensasiýasynda fosforyň gyzyly däl-de, eýsem, ak modifikasiýasy emele gelýär.

Gyzyly we aýratyn hem gara fosfor ak fosfora garanda himiki taýdan has durnuklydyr. Meselem, eger-de ak fosfor howada 50°C -da öz-özünden ot alýan bolsa, onda gyzyly P – 250°C -dan, gara P – 400°C -dan ýokarda öz-özünden ot alýar. Ak fosfordan tapawutlylykda onuň ýokary polimer modifikasiýalary zäherli däldir. Ak fosforyň ýokary himiki işjeňligi sebäpli, ol suwuň astynda, mümkin boldugyça garaňky ýerde saklanylýar.

Tehnikada fosfor kalsiý fosfatyny kömür we çäge bilen bilelikde elektrik peçlerde aş gyzdyrmak arkaly alynýar:



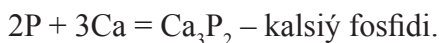
Bu reaksiýa endotermikdir, ýöne entropiýanyň ulalmagy bilen bilelikde geçýär. Onuň geçýän temperaturasy $T \cdot \Delta S > \Delta H$ şert bilen kesgitlenilýär. Bölünip çykýan buglaryň kondensirlenmeginiň netijesinde ak fosfor emele gelýär. Ol $280 \div 340^{\circ}\text{C}$ -da uzak wagtlap gyzdyrylyp, gyzyly fosfora geçirilýär. Ak fosfor tüsse getiriji we ýanyjy maddalary, gyzyly fosfor otly çöpi taýýarlamakda ulanylýar. Gyzyly fosforyň esasy bölegi otluçöp önümçiligine sarp edilýär. Otluçöpüň başynyň düzümine P , KClO_3 , S we katalizator MnO_2 , Fe_2O_3 girýär, onuň gabyndaky sürtülýän ýeri – gyzyly fosfordan we külkelenen aýnadan durýar. Ol otlananda şeýle reaksiýa bolup geçýär:

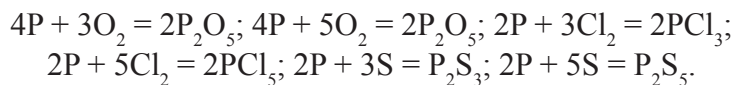


Mundan başga-da, fosfor fosfororganiki maddalary, splawlary, ýarym geçirijileri taýýarlamakda ulanylýar.

Fosfor erkin halynda tebigatda duş gelmeýär. Onuň tebigy birleşmelerinden iň ähmiýetlisi fosforit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ mineralydyr. Onuň baý ýataklary Günorta Gazagystanda, ýagny Karatau daglarynda ýerleşendir. Şeýle hem özünde CaF_2 , CaCl_2 we başga-da, garyndylary saklaýan fosfatlar – apatitler Russiýanyň Kola ýarym adasynda ýerleşendir. Türkmenistanda fosfor çig maly gerek bolan mukdardan az diýen ýalydyr. Fosfor hem ýaşayyş üçin iň gerekli elementleriň biridir.

Fosfor azota garanda himiki işjeň, ol fosforyň molekulasyndaky baglanyşyklaryň gowşaklygy bilen düşündirilýär. Fosfor metallar bilen birleşende -3 , metal däl-ler bilen birleşende $+3$ we $+5$ okisleniş derejesini görkezýärler.

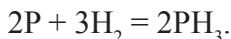




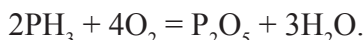
Metallaryň fosfidleri suw bilen täsirleşende fosfin PH_3 emele gelýär:



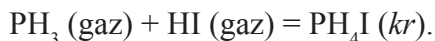
Fosfini fosfory wodorodyň atmosferasynda gyzdyrylanda hem alyp bolýar:



Fosfin PH_3 ýakymсыз ysly, örän zäherli, aňsat ýanýan maddadyr:



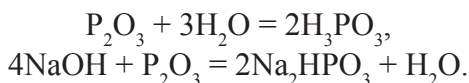
Ol edil NH_3 ýaly esas häsiýete (ondan gowşak) eýedir. Elektronodonor häsiýetleri fosfin diňe oňa protonyň has güýçli donorlary ($HClO_4$, HI) täsirleşende meselem, gaz görnüşli PH_3 we HI garyşdyrylanda ýüze çykýar:



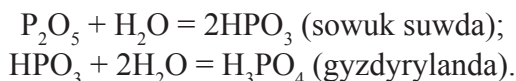
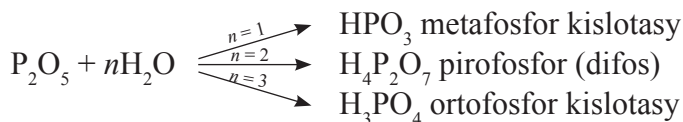
Şunlukda, durnuklylygy pes reňksiz kristalliki maddalar fosfoniý ionynyň PI_4^+ önümleri emele gelýär. Olar suw täsir edende ýeňillik bilen dargaýarlar we fosfin PH_3 emele getirýärler.

Fosfor kislorod bilen oksidleri P_2O_3 , (P_4O_6), P_2O_5 (P_4O_{10}) emele getirýär. Fosforyň P_2O_3 we P_2O_5 oksidleri bar.

P_4O_6 – muma meňzeş kristallik massa, $22,5^\circ C$ -da ereýär. Ol kislorod ýetmän fosfor ýananda emele gelýär. P_4O_{10} – ak, suw sorujy madda ol kislorod ýeterlik bolup, fosfor ýananda emele gelýär. Iki oksid hem kislota oksidlerine degişlidirler:

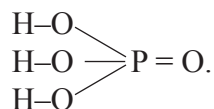


Fosforyň oksidleriniň esasynda fosfor kislotalary alynýar. P_2O_5 suwda erände birleşýän suwuň mukdaryna ($1 \div 3 \text{ mol}$) görä 3 sany kislota – metafosfor HPO_3 , pirofosfor (difosfor) $H_4P_2O_7$ we ortofosfor H_3PO_4 kislotalaryny emele getirýär:



Fosfor kislotalarynyň hemmesinde fosforyň okislenme derejesi +5. Olar gowşak kislotalardyr. Fosfor kislotalasy ak kristalliki gaty madda, suw bilen islendik mukdarda garyşýar. Onuň duzlaryna fosfatlar diýilýär. Olaryň iň häsiýetlisi orto-

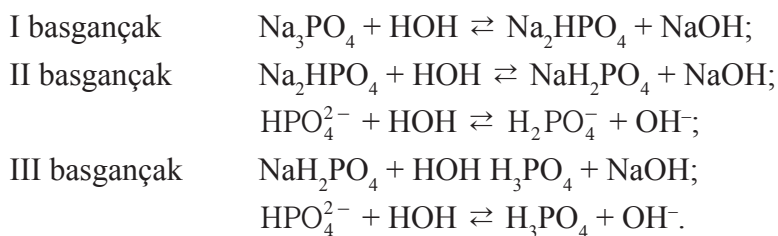
fosfor kislotasy H_3PO_4 bolup, ol orta güýçli üç basgançakly dissosirleşýän üç esasly kislotadyr:



Ol 3 nusgawy görnüşli (tipli) duz berýär. Meselem, turşy duzlar – kaliniň digidrofosfaty KH_2PO_4 (bir wodorod atomy metala çalşylan) we kaliniň gidrofosfaty K_2HPO_4 (iki wodorod atomy metala çalşylan), şeýle hem üç wodorod atomy hem metala çalşylan kaliniň fosfaty K_3PO_4 emele gelýär.

Aşgar metallaryň we ammoniniň fosfatlary, beýleki metallaryň duzlaryndan bolsa, digidrofosfatlar suwda ereýär. Gidrofosfatlar suwda az ereýärler: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ gowy, CaHPO_4 – az ereýär.

Fosfatlar suw ergininde gidroliz geçýärler:



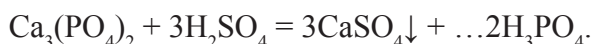
Sredasy aşgar, $\text{pH} > 7$.

Tejribehanada ortofosfor kislotasyny fosfory 30%-li HNO_3 bilen okislendirip alynýar:

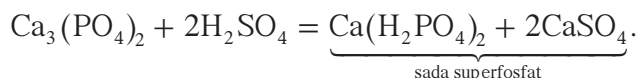


Senagatda H_3PO_4 ekstraktsiýalaýyn we termiki usullar arkaly alynýar:

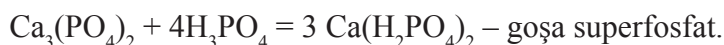
Ekstraksiýalaýyn usulda ol aşakdaky reaksiýa boýunça emele gelýär:



Şu täsirleşmäniň esasynda fosfor dökünleri öndürilýär. Meselem, sada superfosfat aşakdaky ýaly alynýar:



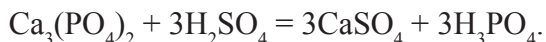
Onda 20% P_2O_5 bolýar.



Munuň sebäbi ortofosfatlar suwda eremeýärler we şonuň üçin olar dökülende ösümlikler tarapyndan özleşdirilmeýärler. Fosfor dökünlerine azot, kaliý birleşmeleri goşulyp, has baý we çylşyrymly dökünler alynýar. Meselem, ammofos döküni aşakdaky ýaly alynýar:



Fosfor kislotasyny almagyň ikinji – termiki usulda ilki P alyp, soň ony okislendirmek arkaly P_2O_5 alyp, soňra ony suwda eredip H_3PO_4 alynýar. Senegatda H_3PO_4 ekstraktsiýa usuly arkaly şeýle alynýar:



Fosfor kislotasynyň $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 duzlary mineral dökün hökmünde ulanylýar.

Mineral dökünler. Özünüň düzüminde ösümlikler üçin zerur himiki elementleri saklaýan maddalara (esasan duzlara) *mineral dökünler* diýilýär. Dökünler makro- we mikrodökünler diýen topara bölünýärler:

Makrodökünler – N, P, K ýaly möhüm elementleri saklaýarlar, ösümlikler üçin olar köp mukdarda talap edilýär.

Mikrodökünlerde – Cu, Co, Mn, Zn, Mo, I ýaly elementler saklanyp, olar ösümliklere gaty az mukdarda gerek bolýar. Bulara CuSO_4 , ZnSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ýaly duzlar girýär.

Mundan başga-da, dökünler ýönekeý – özünde diňe bir gerekli elementi saklaýanlara, çylşyrymly iki we ondan köp elementi saklaýanlara, garyndyly kompleks dökünlere, dürli dökünleriň garyndysyny saklaýanlara bölünýärler. Aşakda şol dökünler, olaryň bölünişi, olaryň düzümindäki maddalaryň mukdary (%-lerde) görkezilendir.

Mineral dökünleriň düzümi (%)

Azot dökünleri (N):		
1. Ammiak selitrasy	NH_4NO_3	(3,3 ÷ 3,5)
2. Ammoniy sulfaty	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	(20 ÷ 21)
3. Natriý selitrasy	NaNO_3	(15 ÷ 16)
4. Kalsiy selitrasy	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	(13 ÷ 15)
5. Suwsuz suwuk ammiak	NH_3	(82,3)
6. Suwly ammiak	NH_3	(16 ÷ 20,5)
Fosfor dökünleri (P_2O_5):		
1. Fosforit uny		(16 ÷ 35)
2. Ýönekeý superfosfat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$	(16 ÷ 20)

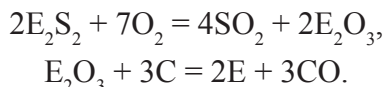
3. Siklleýin superfosfat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	(38 ÷ 50)
Kaliý dökünleri (K_2O):		
1. Silwinit	KCl ; NaCl	(38 ÷ 52 K_2O)
2. Kaliý hloridi	KCl	(50 ÷ 62 K_2O)
3. Kaliý sulfaty	K_2SO_4	(48 ÷ 52)
Kompleks dökünler:		
1. Ammofos	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$	(11 ÷ 14 N) (46 ÷ 55 P_2O_5)
2. Nitrofoskalar		(11 ÷ 20 N) (8 ÷ 16 P_2O_5) (10 ÷ 21 K_2O)

Myşýak, surma, wismut. Myşýak As, surma Sb we wismut Bi – konfigurasiýalary s^2p^3 bolan doly elektron analoglardyrlar. Atomlaryň ölçegleriniň ulalmagy bilen As–Sb–Bi hatarda durnukly koordinasiýa sanlarynyň bahalary artýar. Bu elementler +3; +5; we –3 okislenme derejelerini görkezýär. $6s^2$ konfigurasiýanyň aýratyn durnuklylygy sebäpli, Bi üçin has mahsus okislenme dereje +3-dür.

Myşýagyň, surmanyň we wismutyň Ýer gabygyndaky mukdary köp däl. Olar, adaty, sulfid minerallary: *auripigment* As_2S_3 , *realgar* As_4S_4 , *surma lowurdysy* Sb_2S_3 (antimonit), *wismut lowurdysy* Bi_2S_3 (wismutin), şeýle hem *myşýak kolçedany* FeAsS (arsenopirit) görnüşinde duş gelýärler.

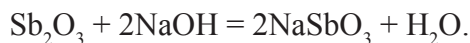
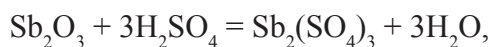
N–P–As–Sb–Bi hatarda sada maddalaryň metalliki alamatlaryň güýçlenýändigini aýdyň görünýär. Hususan-da, bu hatarda metal däl modifikasiýalaryň durnuklylygy gowşaýar, metalliki modifikasiýalaryňky bolsa, ýokarlanýar. Myşýagyň hem fosforyňky ýaly, birnäçe allotropiki formasy bardyr. As_4 molekulalardan ybarat bolan buguň çalt sowadylmagy netijesinde metal däl modifikasiýa, sary myşýak (dykzlylygy $2,0 \text{ g/sm}^3$) emele gelýär. Ol ak fosfora görä izomorfdyr we oňa meňzeşlikde kükürtuglerodda ereýär. Bu modifikasiýanyň ak fosforyňka garanda durnuklylygy pesdir, we ýagtylygyň täsirinde ýa-da çalaja gyzdyrylanda aňsatlyk bilen metalliki modifikasiýa, çal myşýaga geçýär. Surmanyň metal däl modifikasiýasynyň (sary surmanyň) durnuklylygy sary myşýagyňkydan hem pesdir. Wismutyň metal däl modifikasiýasynyň bardygy düýbünden belli däl.

Myşýagy, surmany we wismuty (E) almak üçin olaryň tebigy sulfidleri ýakylýar; şunlukda, emele gelen oksidler kömür bilen gaýtarylýar:



Myşýak we surma, esasan, gurşuna goşundy hökmünde, onuň gatylygyny ýokarlandyrmak üçin ulanylýar. Düzümi 25 % Sb, 60 % Pb we 15 % Sn bolan tipograf splawynyň ähmiýeti örän uludyr.

Myşýagyň özi we onuň birleşmeleri güýçli zäherli maddalardyr. Onuň oksidleri: Al_2O_3 ; As_2O_5 . Bulardan wismut metallik häsiýetlerini ýüze çykarýar. Bu elementleri goşmak arkaly dürli splawlary alýarlar. Surmanyň oksidi Sb_2O_3 görnüşli amfoter oksiddir:



Wismut oksidi Bi_2O_3 esas häsiýetine eýedir.

Myşýagyň, surmanyň we wismutyň birleşmelerini köp ýerlerde ulanylýarlar. Myşýagyň önümleri oba hojalygynda medeni ösümlüklere zyýan beriji mör-möjeklere garşy esasy serişdeleriň biri bolup hyzmat edýär. Meselem, Na_3AsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ we beýlekiler insektisidler hökmünde peýdalanylýarlar. Myşýagyň birleşmeleri (As_2O_3 , KAsO_2 , organiki önümleri) wajyp orunlary eýeleýärler. Olaryň esasynda alnan dermanlar gan azlykda, horlanmakda ulanmaklyk maslahat berilýär, stomatologiýada peýdalanylýarlar. As, Sb we Bi önümleri keramika önümçiliginde we beýleki ýerlerde hem ulanylýarlar.

Surmanyň we wismutyň, aýratyn hem myşýagyň birleşmeleri *zäherlidir!*

§ 11.8.2. Goşmaça VB içki toparyň elementleri

Goşmaça VB içki toparyna *d*-elementlerden dört element: wanadiý V, niobiý Nb, tantal Ta we emeli alnan dubniý Db elementi girýärler. Olar doly elektron analoglardyrlar we wanadiniň içki toparyny emele getirýärler. Lantanoid gysylmasy zerarly, neobiý bilen tantalyň atomlarynyň we ionlarynyň ölçegleri birmeňzeşdir. Şonuň üçin hem, häsiýetleri boýunça niobiý bilen tantal wanadiýä garanda biri-birligine has ýakyndyrlar. Toparyň elementleri baradaky käbir maglumatlar aşakdaky tablisada berýäris:

Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ereme temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
23	Wanadiý V	50,9415	[Ar] 3d ³ 4s ²	1920	6,12
41	Niobiý Nb	92,90638	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	2500	8,55
73	Tantal Ta	180,9479	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	2014	16,6
105	Dubniý Db	[262]	[Rn] 4f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	—	—

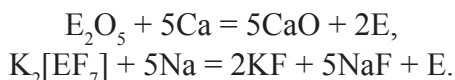
Wanadiý birleşmelerinde +2, +3, +4 we +5 okislenme derejelerine eýedir. Beýleki 4*d*- we 5*d*-elementlerdäki ýaly, Nb we Ta üçin iň ýokary, ýagny +5 okislenme

derejesi has durnuklydyr. Wanadiniň iň ýokary okislenme derejesi onuň ftor we oksoönümlerinde stabilleşýär.

Wanadiý Ýer gabygynda Cu, Zn, Pb elementlerine garanda has köp ýaýrandyr, ýöne onuň birleşmeleri uly kánler görnüşinde seýrek duş gelýär. Wanadiý dürli silikat we sulfid magdanlarynda pytrandyr. Onuň has möhüm minerallaryna *patronit* $VS_{2-2.5}$, *sulwanit* Cu_2VS_4 , *alait* $V_2O_3 \cdot H_2O$, *wanadinit* $Pb_5(VO_4)_3Cl$ degişlidir. Nb we Ta elmydama bilelikde diýen ýaly, köplenç, düzümi ME_2O_6 ($M=Fe, Mn$) bolan niobat-tantalat minerallarynyň düzüminde duş gelýärler. Mineralyň düzüminde tantal agdyklyk edende mineral $M(TaO_3)_2$ *tantalat* diýlip, düzüminde niobiniň mukdary köp bolsa, onda ol *kolumbit* $M(NbO_3)_2$ diýlip atlandyrylýarlar.

Sada madda görnüşinde V, Nb we Ta – çal, kyn ereýän, göwrümsentrirlenen kubiki gözenekli metallardyr. Adaty şertlerde V we aýratyn hem Nb hem-de Ta ýokary himiki durnuklylyk bilen tapawutlanýarlar. Wanadiý sowukda diňe patyşa aragynda we konsentrirlenen HF-da, gyzdyrylanda bolsa, HNO_3 -de we konsentrirlenen H_2SO_4 -de ereýär. Niobiý we tantal HF we HNO_3 kislotalarynyň garyndysynda ereýärler. Metallar gyzdyrylanda kislorod bilen E_2O_3 -e çenli okislenýärler. Ýokary temperaturada hlor, azot, uglerod we beýlekiler bilen hem reagirlleşýär.

Wanadini, niobini we tantaly almak üçin ilki bilen olaryň tebigy birleşmeleri oksidlere ýa ýönekeý ýa-da kompleks galogenidlere geçirilýär. Soňra olar metal-termiki usulda gaýtarylýarlar:



Tantaly gyzdyrylyp eredilen rasplaw kompleks floridlerinde, meselem, $K_2[TaF_7]$ -de, Ta_2O_5 -iň elektrolizi arkaly hem alynýar. Niobiniň we tantalyň häsiýetleriniň golaýlygy sebäpli, olary biri-birinden aýyrmak köp kynçylyklary döredýär. Aýratyn arassa metallar iodidleri termiki dargadylyp alynýar. Tehniki maksatlar üçin, adatça, ferrowanadiý, ferroniobiý we ferrotantal eredilip taýýarlanylýar.

Wanadini esasy sarp ediji gara metallurgiýadyr. Wanadiniň, niobiniň we tantalyň wajyp fiziki-himiki häsiýetleri olaryň atom reaktorlaryny gurmakda ulanylmagyna mümkinçilik berýär. Niobiý we has ýokary derejede, tantal himiýa senagatynyň aýratyn agressiw sredalary üçin konstruksiýa materially hökmünde uly gyzyklanma döredýär.

Bular metallik häsiýetine eýedirler. Olar +5 okislenme derejesine çenli bolup bilýärler. Olaryň oksidleri kislotalary emele getirýärler: niobiý kislotasy, wanadiý kislotasy, tantal kislotasy: $HNbO_3$, HVO_3 , $HTaO_3$. Olaryň oksidleri: V_2O_5 ; Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 katalizatorlar we beýlekiler hökmünde himiýa senagatynda köp ulanylýar. Şeýle hem bu metallar ýokary temperaturada ($\sim 1900^\circ C$) çydamlylygy, korroziýa

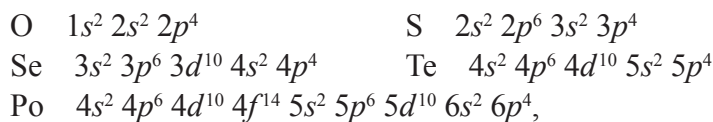
durnuklylygy we beýleki gowy tehniki häsiýetleri üçin awiasiýa, raketa hereketlendirijilerini ýasamakda ulanylýar. Olaryň esasynda oda çydamly splawlar alynýar. Teknikanyň täze pudaklarynda, elektronikada bu metallaryň we olaryň splawlarynyň ulanylyşy barha artýar. Biziň ýurdumyzda bu metallaryň duş gelýän ýeri ýok.

§ 11.9. VI toparyň elementleri

Bu toparyň baş toparyna kislorod, kükürt, selen, tellur we poloniý, goşmaça toparyna bolsa hrom, molibden, wolfram elementleri girýärler.

§ 11.9.1. Baş VIA içki toparyň elementleri

Baş içki VIA topara kislorod O, kükürt P, selen Se, tellur Te we poloniý Po (radio-aktiw) degişlidirler. Olaryň hemmesi *p*-elementlere degişli bolup olaryň atomlarynyň elektron konfigurasiýasyna laýyklykda

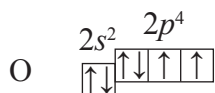


kislorod we kükürt *nusgawy görnüşli* (tipiki) *elementlere* degişlidirler, selen, tellur we poloniý *seleniň içki toparyna* birigýärler.

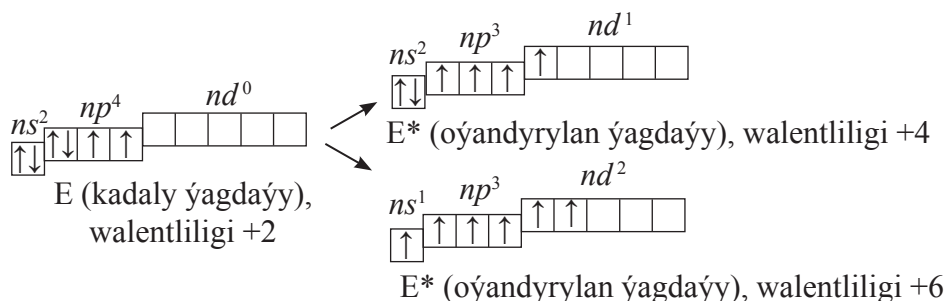
Bu elementler baradaky käbir maglumatlar aşakdaky tablisada görkezilýär:

Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ere me temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
8	Kislorod O	15,9994	[He] 2s ² 2p ⁴	−218,81	1,27
16	Kükürt S	32,064	[Ne] 3s ² 3p ⁴	115,18	2,07
34	Selen Se	78,96	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	217,4	4,7924
52	Tellur Te	127, 60	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	449,5	6,25
84	Poloniý Po	[210]	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	282	9,32

Bu toparyň elementleriniň daşky elektron gatlagynda 6 sany walentli *ns²np⁴* elektron ýerleşýär. Kisloroddan beýlekileri *d*-elektron gatlagyny saklaýarlar. Walentli elektronlaryň orbitallarda ýerleşişlerinden kislorodyň oýandyrylan ýagdaýynyň ýokdugy görünýär:

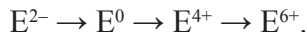


Beýleki S, Se we Te elementlerde boş d -orbitallaryň bolmagy we elektronlaryň boş orbitallarda ýerleşip, oýandyrylan ýagdaýa geçip bilmegi ol elementlerde +4 we +6 okislenme derejelerini ýüze çykarmaga mümkinçilik berýär:



Meselem, kükürt H_2S , SO_2 , SO_3 ýa-da Na_2S , Na_2SO_3 , Na_2SO_4 we ş.m. Kislorod-da d -orbitallaryň ýokdugy sebäpli, ol hemişelik 2 walentli bolýar: H_2O , Na_2O , CaO , Al_2O_3 we ş.m.

Bu elementleriň häsiýetleri kisloroddan tellura çenli kanunalaýyk üýtgeýär. Okislendirijilik häsiýeti peselip, gaýtaryjylyk häsiýeti artýar. Kislorod diňe fluor bilen birleşende gaýtaryjy (dikeldiji), galan elementler bilen birleşende okislendirijidir. S, Se, Te elementler bolsa, hem okislendiriji hem-de gaýtaryjy bolup bilýärler. Olar yzygiderli okislenýärler.



Bu elementler hem wodorod bilen H_2E birleşmeleri emele getirýär, ol birleşmeleriniň suw erginleriniň kislota häsiýeti bar. Ol häsiýet aşakdaky yzygiderlilikde gowşaýar:



Olar iki esasly kislota hökmünde iki hatar duzlary emele getirýärler $NaHS$ we Na_2S we ş.m. Bularyň kislorodly birleşmeleri EO_2 we EO_3 ; olara degişli kislotalar H_2EO_3 we H_2EO_4 -dür.

Bu toparyň elementlerinden O, S, Se we Te metal dällere degişli bolup, Po radioaktiv elementdir. Şu toparyň elementleriniň iň ähmiýetlisi kislorod we kükürtdir.

Bu toparyň metal däl modifikasiýalarynyň reňk öwürşini elementleriň atom massalarynyň artmagy bilen garamtyllaşýar: O – aýyk mawy, S – sary, Se – gyзыл, Te – goňur reňklidir. Metal däl häsiýetli O, S, Se we Te *halkogenler** diýen umumy at bilen bellidirler.

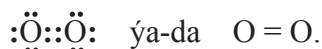
Kislorod. Kislorod, fluor ýaly, elementleriň (geliden, neondan we argondan başga) ählisi bilen diýen ýaly birleşmeleri emele getirýär. Elektrotrissatelligi boýunça diňe ftordan asgyn gelyändigigi sebäpli, kislorodyň okislenme derejesi onuň

* Halkogen – «magdan emele getirişi», grekçe *chalkos* – mis

birleşmeleriniň aglabasynda -2 -dir. Mundan başga-da, ol $+2$ (kislородda, kislородyň ftorinde OF_2 -de) we $+4$ (ozonda O_3), şeýle hem $\text{O}-\text{O}$ baglanyşykly birleşmelerinde (H_2O_2 -de, peroksidlerde) $+1$ we -1 okislenme derejesini ýüze çykarýar.

Kislород tebigatda iň giň ýaýran elementdir: howada $20,94$ göwrüm % (degişlilikde, $23,2\%$ mas.); suwda $88,81\%$, Ýer gabygynyň dag jynslarynda bolsa, $\sim 47,3\%$ mas. kislород bardyr. Ýer gabygynda, ummanda (okeanda) we howada $\sim 50\%$ mas. ($58,0\%$ *mol* paýy) kislород bardyr. Janly tebigatda kislород uglewodlaryň we belok birleşmeleriniň möhüm komponenti bolup durýar. Ol üç sany stabil (durnukly): ^{16}O ($99,759\%$ *mol* paýy), ^{17}O ($0,037\%$) we ^{18}O ($0,204\%$) izotoplardan ybaratdyr.

Kislородyň iki atomly molekulasy has durnuklydyr. Onda iki jübüt kowalent baglanyşygyny emele getirýän elektronlar iki kislород atomyny birleşdirýärler:

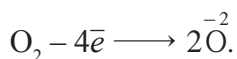


O_2 molekulalarynyň atomlara dissosirlenmegi 2000°C -da, şeýle hem ultramelewşe şöhlelenmeler siňdirilende (fotosintezde) bolup geçýär.

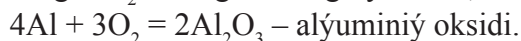
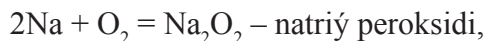
Kislород adaty şertde reňksiz, yssyz, tagamsyz, howadan birneme agyrrak, dykzlygy $1,43 \text{ g/sm}^3$ gazdyr. Onuň molekulalary gowşak polýarlaşýarlar, şonuň üçin hem, kislородyň ereme we gaýnama temperaturalary (degişlilikde, $-218,81^\circ\text{C}$ we -183°C) örän pesdir. Ol suwda gowy eremeýär. 1 l suwda 20°C -da 30 ml O_2 ereýär. Organiki eredijilerde gowy ereýär. Kislород aýyk mawy reňkli suwuklyga öwürlýär. Suwuk we gaty kislородy magnit özüne çekýär.

Kislород iki sany, adaty kislород O_2 we allotropiki modifikasiýasy ozon O_3 görnüşde duşýar. Bularyň biri O_2 bize dem almagy üpjün etse, beýlekisi bizi Günden gelyän ýok ediji şöhlelerden goraýar. Diýmek, kislородsyz durmuşy Ýer ýüzünden göz önüne getirmek mümkin däl.

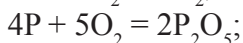
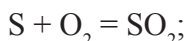
Kislород işjeň metal dällerden diňe ftordan pesdir:

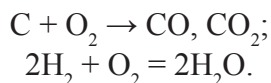


Ol güýçli okislendirijidir. Şonuň üçin hem, ol ähli elementler bilen diýen ýaly birleşmeleri emele getirip bilýär. Altyn, platina we platina metallaryndan başga metallar kislород bilen birleşýärler. Şonda oksid ýa-da peroksid emele gelyärler:

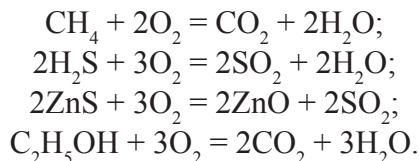


Galogenler beýleki metal däller bilen hem gönüden-göni birleşýär.

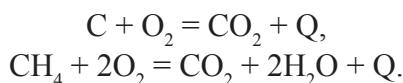




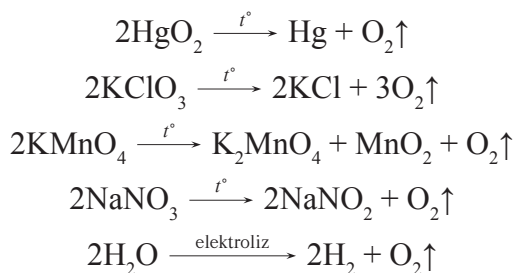
Çylşyrymly maddalar kislorodda ýananda oksidler emele getirýärler:



Onuň organiki maddalar bilen täsirleşmesine ýanmak diýilýär:



Kislorody arassa almagyň birnäçe tejribehana we senagat usullary bar. Tejri-behanada ony kisloroda baý birleşmeleri (KMnO_4 , KClO_3) termiki dargadylyp, aşakdaky ýollaryň biri bilen alynýar:

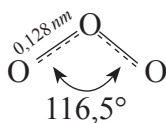


Senagatda kislorody almagyň esasy çeşmesi howadyr. Suwuk howanyň üsti bilen senagatda kislorod, azot hem-de inert gazlar alynýar. Howany ilki sowadyp suwuklyga öwrüp, soňra ondan N_2 bilen O_2 gaýnamak temperaturalary dürli bolany üçin, olary bölüp aýryp, rektifikasiýa arkaly arassa kislorod alýarlar. Azotyň gaýnamak temperaturasy -196°C , kislorodyňky bolsa -183°C . Şonuň üçin ilki azot, soňra bolsa, kislorod kowulyar. Suwuk gazlar iki diwarly arasynda wakuum döredilen Dýuar gaplarynda saklanylýar. Mundan başga-da, senagatda suwy elektrolizlöp hem kislorod goşmaça önüm hökmünde alynýar.

Kislorod dem almagy, ýanmagy goldamakdan başga hem lukmançylykda (medisinada), metallurgiýada gazlary arassalamakda, raketa tehnikasynda, dem almagy üpjün etmek üçin kesellilere, ýerasty we suwasty işlerinde we ş.m. giňden ulanylýar.

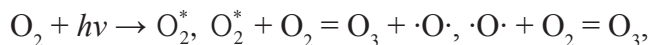
Kislorodyň +4 okislenme derejesini ýüze çykarýan önümi hökmünde onuň al-lotropiki modifikasiýasyny ozony O_3 (OO_2) getirip bolar. O_3 molekulasy diamagnetdir. Onuň burçlaýyn formasy bar we käbir polýarlylyga ($\mu = 0,17 \cdot 10^{29} \text{C} \cdot \text{m}$) eýedir. Baglanyşygyň $d_{\text{O-O}}$ uzynlygy ($0,128 \text{ nm}$) birleýin we ikileýin (degişlilikde, $0,149 \text{ nm}$ we $0,1207 \text{ nm}$) baglanyşyklaryň uzynlyklarynyň arasynda aralykdyr. Şo-

nuň üçin hem, O_3 molekulasynda baglanyşygyň tertibi 1,5-e deň diýip hasaplap ýa-da O_3 molekulasyň gurluş formulasy arkaly şekillendirýäris:



Belläp geçişimiz ýaly, ozona $O(IV)$ birleşme: OO_2 hökmünde seredip bilýäris. Ol gök reňkli ýiti gyjyndyryjy ysly gaz bolup, örän toksikidir. Howada onuň mukdary $10^{-5}\%$ -den geçmeli däl. Suwuk ozon garamtyl-gök suwuklykdyr, gatysy bolsa, garamtyl-melewşe kristallardyr ($t_{\text{ereme}} = -192,7^\circ\text{C}$). O_3 molekulasy uly polýarlylyga we polýarlaşmak ukybyna eýe bolansoň, ozon kislorodyňka garanda has ýokary ($-111,9^\circ\text{C}$) gaýnama temperaturasyna eýedir. Ozonyň reňk öwürşeginiň goýulygy we suwda gowy ereýänligi şunuň bilen düşündirilýär. Suwuk ozon we onuň konsentirlenen garyndylary ($70\% O_2$) partlaýarlar.

Ozon atomar kislorodyň bölünip çykmagy bilen bilelikde geçýän proseslerde (suwuň radiolizinde, peroksidleriň dargamagynda we ş.m.), şeýle hem molekulýar kisloroda elektronlaryň, protonlaryň akymalaryň, gysga tolkunly şöhlelenmeleriniň täsir etmegi netijesinde, ýagny radiohimiki we fotohimiki reaksiýalaryň hasabyna emele gelýär. Kisloroddan ozonyň emele gelmeginiň zynjyrlý reaksiýasyny aşakdaky çyzgy boýunça görkezip bileris:



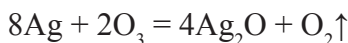
ýa-da jemlenip alnanda



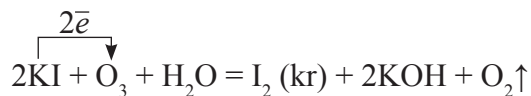
Tebigy şertlerde ozon atmosfera kislorodyndan ýyldyrym çakanda, $10 \div 30 \text{ km}$ belentlikde bolsa, ultramelewşe Gün şöhleleriniň täsiri astynda emele gelýär. Ozon Günüň ýaşayş üçin zyýanly ultramelewşe şöhlelenmelerini saklap galýar we Ýeriň infragyzyň şöhlelenmelerini özüne siňdirip, onuň sowamagynyň önüni alýar. Diýmek, «ozon guşagynyň» Ýerdäki ýaşayşy üpjün etmekde ähmiýeti ägirt uludyr.

Tehnikada ozon ozonatorlarda kisloroda ýuwaş elektrik razrýadynyň täsiri arkaly alynýar.

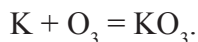
Ozon güýçli okislendirijidir. Onuň okislendirijilik işjeňligi kislorodyňka garanda gös-göni ýokarydyr. Meselem, eýýäm adaty şertlerde ol işjeňligi pes sada maddalaryň köpüsini (Ag, Hg we beýlekileri) okislendirýär:



Ol altynadan we platinadan beýleki ähli metallary oksislendirýär. Ol oksidleri ýokary oksidlere öwürýär. Bu täsirleşmeleriň köpüsinde ol bir atomyny O ýitirýär we O_2 öwürülýär. Kaliý iodidiniň ergininden ol ýody bölüp çykarýar:



Ozonyň elektrona bolan srodstwowy, takmynan, 180 kJ/mol , şonuň üçin hem, ol ozonid-iona O_3^- geçip bilýär. Hususan-da, aşgar metallara ozon täsir edende *ozonidler* emele gelýär:



Ozonidler – metalyň položitel zarýadlanan ionlaryndan we otrisatel zarýadlanan O_3^- -ionlardan ybarat birleşmelerdirler. O_3^- -ionda jübüt bolmadyk elektronyň bolmagy ozonidleriniň paramagnetizmini we olaryň reňkiniň bolmagyny şertlendirýär. Adatça, olar gyzyl reňklidirler.

Güýçli okslendiriji hökmünde, üstesine-de ekologiki «arassa» ozon agyz suwuny bakteriýalardan we mikroblerden arassalamakda, howanyň dezinfeksiýasynda, dürli organiki sintezlerde ulanylýar. Ony bu maksatlarda ulanmak häzirki wagtda ulanylýan hlordan amatlydyr, çünki ol suwdaky garyndylaryň hasabyna zyýanly maddalary emele getirmeýär.

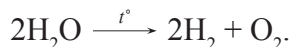
Kislorod wodorod bilen birleşip, suw H_2O we wodorod perokisini ýa-da peroksidini H_2O_2 emele getirýär. Geliň, olara aýratynlykda seredip geçeliň.

Suw Ýer ýüzünde iň köp ýaýran maddadyr. Ýer şarynyň üstüniň $3/4$ bölegi suw bilen örtülendir. Suw islendik jandaryň massasynyň $50 \div 99\%$ -ini tutýar. Suw adamyň ganynyň $4/5$ bölegini tutýar, muskullar bolsa, 35% H_2O saklaýar. Adam ömrüniň ortaça dowamlylygynda (70 ýaş), takmynan, 25 tonna suw içýär.

Suw bug, suwuk we buz halyna bolup bilýär. Iň ýokary dykzlygy suwuň $4^\circ C$ dogry gelýär we ol 1 g/sm^3 deňdir. Suw doňanda bolsa, onuň dykzlygy peselýär. Şeýle hem gyzdyrylanda onuň dykzlygy kiçelýär. Diýmek, buz suwdan ýeňildir. Şonuň üçin hem, derýalar doňanda onuň buzy ýüzünde bolýar. Eger-de tersine bolan ýagdaýynda, derýa tutuşlygyna doňardy. Suw yssyz, reňksiz we tagamsyz suwuklykdyr.

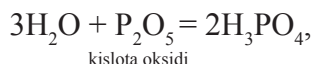
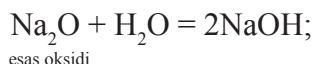
Belläp geçilişi ýaly, suwuň molekulasyň burçlaýyn formasy bardyr (2.1-nji surata seret). Oňa bolsa, walentli baglanyşyklaryň nazaryýetine laýyklykda kislorod atomynyň sp^3 -gibridleşen ýagdaýy degişlidir. H_2O molekulasynda kislorod atomynyň iki sany sp^2 -gibrid orbitallary iki sany O–H baglanyşyklaryň döremegine gatnaşýar. Beýleki iki sany sp^2 -orbitallarda iki sany baglaşdyрмаýan elektron jübütleri ýerleşýär (2.1-nji sur. ser.). Suwuň walentleýin +HOH burçy $104,5^\circ$ -dyr.

Suw gyzdryrylanda barha buga öwrülýär. Onuň doňmak temperaturasy 0°C we gaýnamak temperaturasy 100°C -a deňdir. Onuň doýan bugunyň basyşy 100°C -da 1 atm ýa-da 760 mm simap sütünine 760 mm Hg deňdir. Ol diňe 1000°C -dan ýokary temperaturada H_2 we O_2 dargap başlaýar:



Oňa *suwuň termiki dissosiasıýasy* diýilýär. Köpsanly täsirleşmeler diňe suwuň gatnaşmagynda geçýärler. Bilşimiz ýaly, wodorodyň protiý (H), deýteriý (D), we tritiý (T) izotoplary bardyr. Şonuň üçin, adaty suwdan başga agyr suw hem bardyr. Ol deýteriý tarapyndan emele getirilýär: D_2O . Onuň fiziki häsiýetleri adaty suwdan tapawutlanýar, ýagny ol has dykyz we şoňa görä hem agyr bolýar. Ol deňiz suwlaryny elektroliz arkaly dargadylanda galýan böleginden alynýar. Agyr suw ýadro reaktorlarynda neýtronlary haýalladyjy hökmünde ulanylýar.

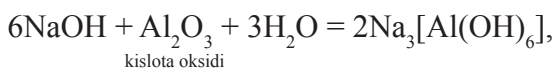
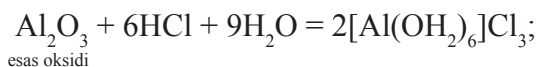
Dürli nusgawy görnüşli oksidleriň häsiýetlerindäki tapawut, olar suw bilen özaratäsirleşende:



şeyle hem dürli nusgawy görnüşli oksidler biri-birleri bilen özaratäsirleşenlerinde ýüze çykýar:

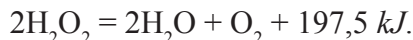


Amfoter oksidler suw bilen täsirleşmeýärler, ýöne kislotalar oksidler bilen reagirleşip bilýärler:

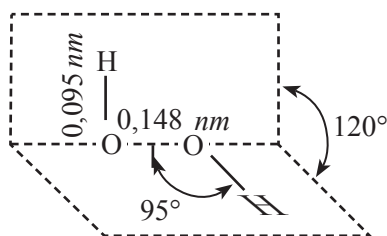


gyzdryrylyp eredilenlerinde bolsa esas we kislotla oksidleri bilen täsirleşýärler.

Wodorodyň peroksidi H_2O_2 örän durnuksyz maddadyr. Ol aşakdaky täsirleşme boýunça dargap başlaýar:



Onuň suw erginleri has durnuklydyrlar we uzak wagtlap saklanyp bilýärler. H_2O_2 molekulasyňyň gurluş formulasy aşakda görkezilýär:

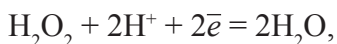


O–O baglanyşygynyň energiýasy (210 kJ/mol) O–H baglanyşygynyň energiýasyndan (468 kJ/mol) has pesdir.

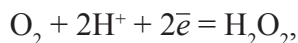
H–O baglanyşyklaryň simmetriki paýlanmadygy sebäpli, H_2O_2 molekulasy güýçli polýarlaşandyr ($\mu = 0,7 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$). H_2O_2 molekulalarynyň arasynda olaryň assosirlenmegine eltýän ýeterlik derejede berk wodorod baglanyşygy döreýär. Şonuň üçin hem, wodorod peroksidi – toşap şekilli solak mawy reňkli, gaýnamak temperaturasy ýeterlik derejede ýokary ($t_{\text{gaýn.}} = 150,2^\circ\text{C}$ we $t_{\text{ereme}} = 0,41^\circ\text{C}$) suwuklykdyr (dykzlygy $\rho = 1,45 \text{ g/sm}^3$).

Wodorod peroksidi gowy ionizirleýji eredijidir. Täze wodorod baglanyşyklarynyň döremeginiň hasabyna suw bilen islendik gatnaşykda garyşar. Erginlerden durnuksyz kristallogidrat $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{ereme}} = -52,0^\circ\text{C}$) görnüşinde bölünip alynýar. Laboratoriýada (tejribehanada), adatça, wodorod peroksidiniň 3 %-li we 30 %-li (satuwda *pergidrol* ady bellidir) erginleri ulanylýar.

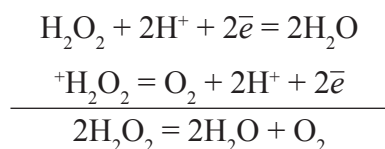
H_2O_2 -de kislorod –1 okislenme derejesine eýedir. Ol kislorodyň 0-dan –2-ä çenli okislenme derejeleriniň ortalyk ýagdaýyny eýeleýär. Şonuň üçin hem, ol gaýtaryjy, hem okislendiriji bolup bilýär. Ýöne, onuň okislendirijilik häsiýeti has güýçlüdir, çünki onuň okislendirijilik



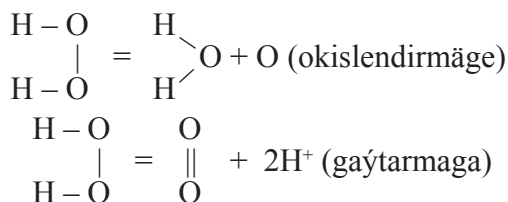
täsirleşmesiniň standart potensialy $1,776 \text{ V}$ -a deňdir. Bu bolsa onuň gaýtaryjylyk



täsirleşmesiniň standart potensialyndan ($0,682 \text{ V}$) has uludyr. Ol şeýle hem öz-özünü okislendirip we gaýtaryp hem bilýär. Ol aşakdaky ýaly geçýär:



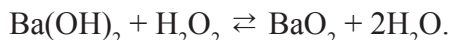
Onuň okislendirijilik we gaýtaryjylyk dargaýsyny aşakdaky görnüş bilen düşündirilip bilner:



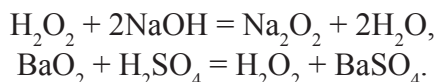
Wodorodyň peroksidi suwly erginlerinde gowşak kislota häsiýetlerine eýedir:



Ikinji basgançagy bolsa geçmeýär diýen ýalydyr. Şonuň üçin käbir metallaryň peroksidlerine aşgaryň täsiri astynda emele gelýän, onuň duzlary hökmünde seretmek mümkin:

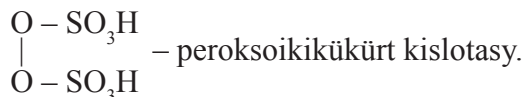


Himiki reaksiýalarda peroksid-radikal, üýtgemän, beýleki birleşmelere geçip bilýär, meselem:

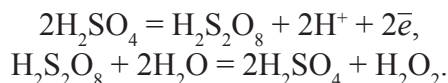


Soňky reaksiýa boýunça tejribehanada (laboratoriýada) H_2O_2 -ni aňsatlyk bilen alyp bolýar.

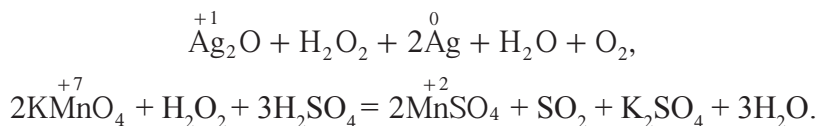
H_2O_2 molekulasynda wodorod atomlary diňe metallar bilen däl-de, eýsem, beýleki radikallar bilen hem orun tutup bilýärler:



Senagatda H_2O_2 elektrohimiki usul bilen alynýar. Meselem, kükürt kislotasyny ýa-da ammoniý gidrosulfatynyň erginlerini anodda okislendirip, emele gelýän peroksidi kükürt kislotasy ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) gidrolize sezewar edilýär:



H_2O_2 gaýtaryjylyk ukybyny aşakda äşgär görýäris:



Şeýlelikde, H_2O_2 güýçli okislendirijidir. Onuň şeýle ýokary okislendirijilik ukyby bolany üçin, ol iş ýüzünde, meselem, matalary agartmakda, dezinfeksiýa-

da (3%-li ergini), arassalanmadyk akabalara akdyrylan suwlary zyýansyzlandyrmakda, azyk önümlerini konserwirlemek, oba hojalygynda tohumlary ýatyrmak we beýleki maksatlarda giňden ulanylýar. Ol raketa tehnikaşynda ýangyjy okislendiriji hökmünde ulanylýar. Käte bolsa, ol gaýtaryjy hökmünde himiýanyň dürli pudaklarynda, şol sanda analitiki himiýada giňden ulanylýar.

Kükürt. Adamzadyň gadym döwürlerden bäri, ýagny birnäçe müň ýyl mundan öň peýdalanan elementleriniň biri hem kükürtdir. Kükürdiň atomynyň, kislorodyň atomynyňky ýaly, alty sany $3s^2 3p^4$ walent elektronlary bardyr. Kükürt – nusgawy görnüşli metal däl elementdir. Elektrootrisatelligi (2,5) boýunça diňe galogenlerden, kisloroddan, azotdan asgyn gelýär. Onuň has durnukly jübüt (–2, +2, +4, +6) okislenme derejeleriniň bolmagy himiki baglanyşygyň emele gelmegine iki sany jübüt däl elektronlaryň, şeýle hem, bir ýa-da iki elektron jübütleriniň gatnaşmagy bilen düşündirilýär.

Kükürt tebigatda hem köp ýaýran element bolup, Ýer gabygynda 0,1 % kükürt bardyr. Kükürt üçin pes we ýokary okislenme derejeleri has mahsusdyr. Kükürdiň ähli elementler bilen diýen ýaly birleşmeleri bellidir. Tebigatda onuň durnukly dört sany izotoplary (95,084 % ^{32}S , 0,74 % ^{33}S , 4,16 % ^{34}S , 0,016 % ^{36}S) bardyr.

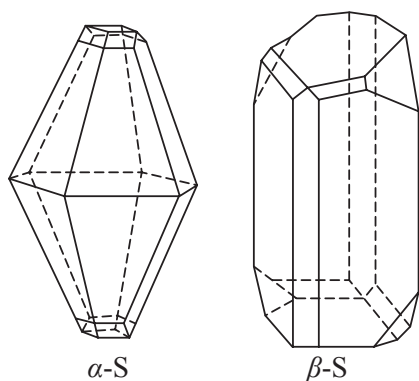
Kükürt tebigatda erkin we mahsusy okislenme derejelerine laýyklykda, birleşmeler görnüşinde duş gelýär. Onuň köp ýaýran minerallary, esasan, sulfidler we sulfatlar görnüşinde köp duş gelýär. Tebigatda sulfidlerden – demir kolçedany FeS , pirit FeS_2 , *gurşun lowurdysy* (galenit) PbS , *sink aldawy* ZnS , *mis öwüşgini* Cu_2S , *kinowar* HgS , *kümüş öwüşgini* Ag_2S , *kadmiý aldawy* CdS , *halkaprit* (mis kolçedany) CuFeS_2 , sulfatlardan – *gips* CaSO_4 , *glauber duzy* $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *ajy duz* $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *selestin* SrSO_4 , *barit* BaSO_4 , *kainit* $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ görnüşinde dag jynslarynyň düzüminde, deňiz, ummany (okean), guýy suwlarynda ýaýrandyr. Türkmenistanda hem kükürdiň Gowurdakda, Merkezi Garagumda, Köýten dagynda erkin we minerallar görnüşinde ýataklary bardyr.

Kükürt kisloroddan durnukly gomozynjyry emele getirip bilijilik ukyby bilen düýpli tapawutlanýar. Muny S–S–S gomozynjyrdaky iki baglanyşyk S_2 molekulasyndaky baglanyşyga garanda, berkdigi (degişlilikde, $2 \cdot 260 \text{ kJ/mol}$ we 420 kJ/mol) bilen düşündirip bolar. Kislorodda bolsa, tersine, O_2 molekulasyndaky baglanyşyk (494 kJ/mol) O–O–O gomozynjyrdaky iki baglanyşyklara ($2 \cdot 210 \text{ kJ/mol}$) garanda, berkdir. Kükürdiň gomozynjyrlarynyň egrem-bugram formasy bardyr, çünki olaryň döremeginde atomyň özara perpendikulýar ýerleşen *p*-orbitallaryň elektronlary gatnaşýarlar.

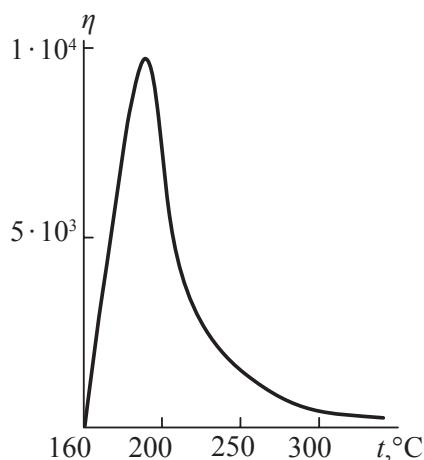


Täç görnüşindäki sikliki S_8 molekular has durnuklydyrlar:





11.7-nji surat. Rombiki (α -S) we monoklin (β -S) kükürdiň kristallarynyň formasy



11.8-nji surat. Suwuk kükürdiň otnositel süýgeşikliginiň ($\eta=1$) temperatura görä üýtgeýşi

Mundan başga-da, molekulalar ýapyk (S_6 , S_4) we açyk S_A zynjyrlý bolup bilerler. Adaty şertlerde kükürdiň rombiki α -S (dykzylygy $2,07 \text{ g/sm}^3$) we kem-käsleýin monoklin β -S (dykzylygy $1,96 \text{ g/sm}^3$) allotropiki modifikasiýalary durnuklydyrlar. Olaryň kristallary halkalaýyn molekulalarynyň özara oriýentasiýasy bilen tapawutlanýarlar. Rombiki we monoklin kükürdiň kristallarynyň daşky formasy 11.7-nji suratda görkezildi.

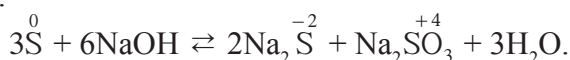
Rombiki kükürt sary-limon reňkli, monoklin forma bolsa, solak sary reňke eýedir. Adaty şertlerde durnuksyz plastiki (amorf) kükürt regulýar däl ýerleşen egrem-bugram görnüşli S_∞ (bu ýerde ∞ birnäçe münä ýetýär) zynjyrjagazlardan ybaratdyr. Kükürdiň beýleki durnuksyz modifikasiýalary S_2 (gülüne), S_6 (mämişi-sary) we beýleki molekulalardan gurlandyr. Monoklin kükürt $119,3^\circ\text{C}$ -da ereýär, onuň rombiki modifikasiýasy bolsa, 160°C -da garalýan ýeňil hereket edýän sary suwuklygy emele getirip, $112,8^\circ\text{C}$ -da ereýär. Şunlukda, onuň süýgeşikligi ýokarlanýar we 200-de garamtyl-goňur we smola ýaly süýgeşik bolýar. Munuň özi halkalaýyn S_8 molekulalaryň dargamagy we birnäçe ýüz mün atomlardan düzülen S_∞ uzyn zynjyrlar görnüşindäki molekulalaryň emele gelmegi bilen düşündirilýär. Ondan soň-

raky (250°C -dan ýokary) gyzdyrylma zynjyrlaryň üzülmegine alyp barýar we suwuklygyň hereketlenijiligi ýene-de has ýokarlanýar. 11.8-nji suratda suwuk kükürdiň süýgeşikliginiň temperatura baglylygy getirildi (190°C töwereginde onuň süýgeşikligi 160°C -dakysyndan, takmynan, 9000 esse uludyr).

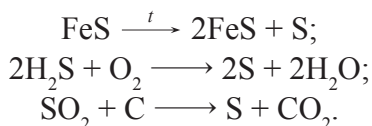
$444,6^\circ\text{C}$ -de kükürt gaýnaýar. Temperatura baglylykda onuň buglarynda S_8 , S_6 , S_4 we S_2 molekulalar tapylýarlar. Molekulalaryň düzüminiň üýtgemegi kükürdiň buglarynyň reňkiniň mämişi-sarydan saman-sary reňke çenli üýtgemegine alyp barýar. 1500°C -dan ýokarda S_2 molekulalary atomlara dissosirlenýärler. S_2 molekulalary paramagnitdirler we O_2 molekulasyana analogiki meňzeşlikde gurlandyr. Ähli beýleki ýagdaýlarynda kükürt diamagnitdir.

Kükürt metal dällere mahsus häsiýetli, port, elektrik, toguny geçirmeýän gaty maddadyr. Kükürt suwda eremeýär diýen ýalydyr; onuň käbir modifikasiýalary organiki suwuklyklarda ereýär. Aýratyn hem kükürt uglerodda we benzolda gowy ereýär.

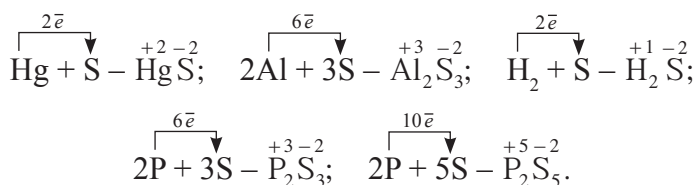
Kükürt ýeterlik derejede işjeň metal däl elementdir. Hatda ortaça gyzdyrylanda ol sada maddalaryň köpüsini okislendirýär, ýöne özi hem kislorod we galogenler bilen ýeterlik derejede ýeňiljek okislendýär. Kükürt suw we gowşadylan kislotalar bilen reagirleşmän, gaýnap duran suwda, has gowsy gaýnap duran aşgar erginlerinde ereýär we okislendiriji hem gaýtaryjy bolup çykyş edýär, ýagny kükürt disproporsionirlenýär:



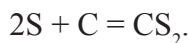
Kükürt, esasan, tebigatdaky arassa erkin kükürdi onuň gönüden-göni ýerasty ýatýan ýerlerinde gyzdyrylyp, eredilip alynýar. Ýer astynda erän kükürt güýçli basyş bilen turbalar arkaly Ýeriň ýüzüne akdyryp çykarylýar. Himiki usul bilen hem kükürdi, onuň birleşmelerinden gaýtaryp alyp bolýar:



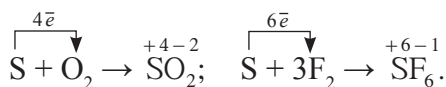
Kükürt ýokary temperaturada azotdan, altynan we platinadan başga hemme elementler bilen birleşýär. Şonda ol reaksiýanyň şertine görä okislendiriji we gaýtaryjy bolup bilýär. Ol metallar, wodorod, fosfor bilen birleşende okislendiriji bolup çykyş edýär:



900 ÷ 1000°C gyzdyrylanda, kükürt uglerod bilen hem birleşýär:



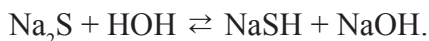
Has elektrootrisatel elementler (galogenler, kislorod, azot) bilen birleşende, ol gaýtaryjy häsiýetini ýüze çykarýar:



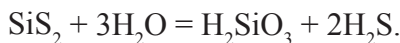
Kükürt we kükürt kislotasyny öndürmek (1 t H₂SO₄ üçin 300 kg S harçlanýar), kagyz-sellýulýoza senagatynda (1 t sellýuloza üçin 100 kg S sarp edilýär),

kauçugyň wulkanyzasiýasy, CS_2 almak üçin, lukmançylykda (medisinada) – bejeriş ýaglaryny almak üçin, oba hojalygyda zyýankeşlere garşy göreşmekde insektisid hökmünde, otluçöp önümçiliginde, boýag we ýagtylanýan reňkleri almak we ş.m. giňden ulanylýar.

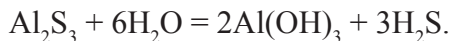
Kükürdiň kisloroda meňzeşligi olaryň -2 okislenme derejeli birleşmelerinde has aýdyň ýüze çykarylýar. Birmeňzeş nusgawy görnüşli sulfidleriň, oksidleriň, gidrosulfidleriň we gidroksidleriň, himiki tebigaty periodyň çäginde kanunalaýyk üýtgeýär. Sulfidler hem, oksidler ýaly, esas sulfidleri, kislota sulfidleri we amfoter sulfidleri görnüşinde bolýarlar. Esas häsiýetleri has nusgawy görnüşli metalliki elementleriň sulfidleri, kislota häsiýetleri bolsa, metal däl elementleriň sulfidleri ýüze çykarýarlar. Sulfidleriň himiki tebigatyndaky tapawutlar solwoliz reaksiýalaryna we dürli himiki tebigaty bolan sulfidleriň özaralaryndaky täsirleşmelerde ýüze çykarylýar. I toparyň *s*-elementleriniň sulfidleri (şonuň ýaly-da olaryň oksidleri) suwda ereýärler we gidrolizde aşgar sredany emele getirýärler:



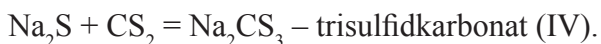
Metal däl elementleriň sulfidleri, adaty, degişli kislotalary emele getirmek bilen gaýdymyz gidrolizleşýärler:



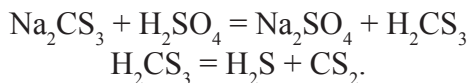
Amfoter sulfidler (oksidler ýaly) suwda eremeýärler, ýöne olardan käbiri, meselem, Al(III) sulfidi, doly gidrolizleşýärler:



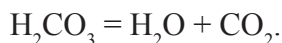
Esas we kislota sulfidleriniň özaratäsirleşmeginde duzlar (tioduzlar) emele gelýärler:



Tioduzlara laýyk gelýän tiokislotalar, adaty, durnuksyz we H_2S -e we degişli sulfide gaýdymyz dargaýar. Meselem, sulfidkarbonata kislota täsirleşende, emele gelen kislota dargaýar:



Bu dargama kislorodly kislotalaryň kislota oksidine we suwa dargaýýşlaryna analogiki meňzeşdir:



Sulfidleriň mahsusy reňkleri bolýar, meselem, CuS , NiS , PbS – gara, MnS – çal, ZnS – ak reňklidir. Sulfidleriň reňkindäki we dürli sredalaryndaky ereýjiligidäki

tapawudy analitiki amalyýetde kationlaryň bardygyny anyklamakda we bölmekde ulanylýar.

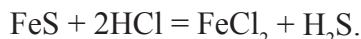
Kükürtwodorod (H_2S). Wodorod sulfidiniň molekulasyň burçlaýyn formasy bardyr ($+\text{HSH}=92^\circ$, $d_{\text{SH}}=0,133 \text{ nm}$), şonuň üçin hem, ol polýardyr ($\mu=0,34 \cdot 10^{-29} \text{ C/m}$). H_2S -iň wodorod baglanyşyklaryny emele getirip biliş ukyby suwuňka garanda gowşagrakdyr. Şonuň üçin hem, H_2S adaty şertlerde – ýakym-syz, palak ýumurtganyňky ýaly ysly, howadan agyrrak gazdyr ($t_{\text{ereme}}=-85,6^\circ\text{C}$, $t_{\text{gaýn.}}=-60,75^\circ\text{C}$). H_2S -iň elektron formulasy



gurluşy $\text{H}-\text{S}-\text{H}$, onuň polýarly kowalent baglanyşygy bolup, onda kükürdiň okislenme derejesi -2 -dir. H_2S organiki, aýratyn hem ýumurtga belogy çüýrände emele gelyär. Ondan başga-da, H_2S tebigy hem-de wulkan gazlarynyň düzüminde we mineral suw çeşmelerinde bolýar:

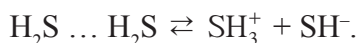


Kükürtwodorody aşakdaky usul bilen almak mümkin:

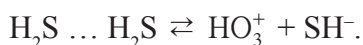


Ol örän zäherli gazdyr. Onuň suwdaky erginine gowşak kükürtwodorod kislotasy diýilýär.

Kükürtwodorodyň suwuk ýagdaýynda hususy ionlaşmasy

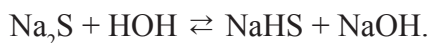


juda ujypsyzdyr. Wodorodyň sulfidiniň ion köpeltmek hasyly $[\text{SH}_3^+] \cdot [\text{SH}^-] = 3 \cdot 10^{33}$. H_2S suwda arkaýyn gowy ionlaşýar:

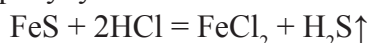


Kükürtwodorodyň suw ergini iki esasly gowşak kükürtwodorod H_2S kislotasydyr ($K_{\text{al}}=1 \cdot 10^{-7}$), onuň duzlaryna *sulfidler* diýilýär.

H_2S gowşak kislota bolsa hem metallar bilen turşy MHS we orta M_2S duzlary emele getirýär. Duzlary gowşak kislotalaryň duzy hökmünde suwda erände güýçli gidrolizleşýärler:



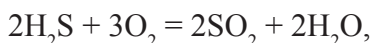
Laboratoriýada (tejribehanada) kükürtwodorody demir sulfidine gowşadylan duz kislotasyny täsir etdirip alynýar:



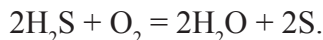
Howada 0,01 %-den köp bolsa, adam üçin howply, sebäbi ol zäherli gaz, dem alnanda ganyň gemoglobinindäki demir bilen birleşýär, kislorod ýetmezçiligine getirip, ölüme eltýär.

H_2S spirtde gowy ereýär, suwda ýaramaz ereýär (otag temperaturasynda 1 göwrüm suwda H_2S -iň 2,5 göwrümi ereýär).

H_2S – güýçli gaýtaryjdyr, howada gök ýalyn bilen ýanýar: doly ýananda



doly ýanmadyk ýagdaýynda



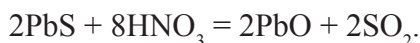
Kükürtwodorodyň suw erginine brom, ýod suwuny täsir etdirilse, kükürt bölünip çykýar.



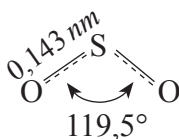
d- we *p*-metallaryň sulfidleri (ZnS , CuS , FeS , Fe_2S_3 we ş.m. suwda eremeýärler. Hemme sulfidler hem H_2S ýaly güýçli gaýtaryjylardyr.



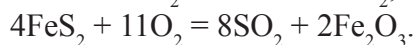
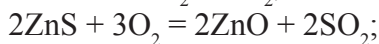
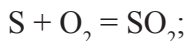
Gyzdyrylanda sulfidler kislorod bilen täsirleşip kükürde, SO_2 -ä ýa-da SO_4^{2-} -e çenli okislenýärler.



Kükürt (IV) oksidi – SO_2 . Ol Kükürt (IV) birleşmelerinden has ähmiýetlisi kükürdiň dioksididir SO_2 (*kükürtli gazdyr*). Onuň molekulasyňyň gurluşy $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ polýar kowalent baglanyşykly bolup, ozonyň O_3 (OO_2) molekulasyňa meňzeşdir, ýöne molekula ýokary termiki durnuklylygy ($E_{\text{so}}=497 \text{ kJ/mol}$) bilen tapawutlanýar:



Adaty şertlerde kükürt dioksidi SO_2 – mahsusy ýiti ysly, reňksiz gazdyr (ereme temperaturasy $t_{\text{ereme}} = -75,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{gaýn.}} = -10,1^\circ\text{C}$). Tehnikada ony kükürdi ýakmak, sulfidleri we piriti okislendirmek arkaly alynýar:



Ýangyç ýananda we metallurgiýa kärhanalarynda sulfid magdanlary ýakýlanda kükürtli oksidiň köp mukdary emele gelýär. SO_2 -niň ulizasiýasy himiki tehnologiýanyň hem-de daş-töweregi goramagyň wajyp meseleleriniň biridir.

SO₂-de kükürt aralyk okislenme derejesinde bolany üçin, kükürdiň dioksidi okislendiriji we gaýtaryjy häsiýetini ýüze çykarýar. Onda S⁴⁺ bolany üçin, 2 elektron berip, S⁶⁺-a we alyp S⁰-a çenli gaýtarylýar.

Suwda ereýjiligi örän ýokary – adaty şertlerde 1 göwrüm suwda SO₂-niň 40 göwrümi ereýär. Onuň suwdaky erginine kükürtli kislotasy (H₂SO₃), duzlaryna *sulfitler* diýilýär. Ol gowşak we durnuksyz kislotadyr. Erginde SO₂-niň esasy massasy gidratirlenen SO₂ · nH₂O formada bolýar. Erginler sowadylanda, takmynan, SO₂ · 7H₂O düzümlü nusgawy klatrat görnüşli kristallogidraty almak bolýar. Eredilen molekulalaryň diňe köp bolmadyk mukdary aşakdaky formula boýunça suw bilen özaratäsirleşýärler:



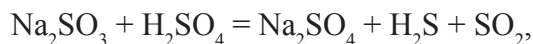
Berlen deňagramlylyk aşgaryň gatnaşmagynda aňsatlyk bilen HSO₃⁻ we SO₃²⁻ anionlarynyň emele gelýän tarapyna süýşýär. Şunlukda, iki sany: M₂(HSO₃)₂⁺¹ (sulfitler) we MHSO₃⁺¹ (gidrosulfitler) nusgawy görnüşli trioksosulfatlar (IV) emele gelýär:



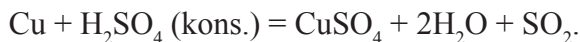
Suwda diňe I toparyň s-elementleriniň duzlary we M⁺²(HSO₃)₂ nusgawy görnüşli gidrosulfitler ereýärler. Ereýän sulfitler çalyşma reaksiýasy boýunça erginde alynýar:



H₂SO₃-üň durnuksyzlygy sebäpli, kislotalaryň sulfitlere bolan täsiri SO₂-niň bölünip çykmagy bilen bilelikde geçýär. Kükürt dioksidiniň tejribehanada (laboratoriýada) alynmagy şuna esaslanýar:

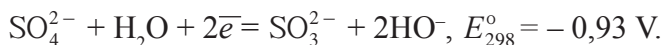


ýa-da

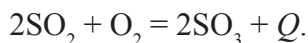


Kükürt dioksidi kükürt kislotasyny almakda, şeýle hem (has az mukdarda) sa-many, ýüňi, ýüpegi agartmak we dezinfisirleýji serişde hökmünde ulanylýar.

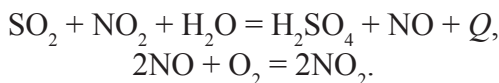
SO₃²⁻-ionyň ýeterlik derejede güýçli gaýtaryjylyk häsiýetleri onuň SO₄²⁻-iona geçişiniň ýeňilligini şertlendirýärler:



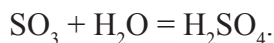
Bu reaksiýa üçin SO₂-iň üsti bilen trioksid SO₃ alynýar. Bu reaksiýa kataliki bolup, ýagny katalizatoryň gatnaşmagynda geçip, meselem, kükürt kislotasy önümçilikde wanadiý katalizatorynyň (V₂O₅) kömegi bilen alynýar:



Muňa kontakt usuly diýilýär. Mundan başga-da, *nitroza usuly* hem ulanylýar. Onda katalizator hökmünde azot oksidleri NO we NO₂ gatnaşýarlar:



SO₃ suw bilen birleşmesi güýçli kislota bolan kükürt kislotasyny H₂SO₄ berýär:



Kükürt kislotasy H₂SO₄. Suwsuz kükürt kislotasy – yssyz, agyr, ýagjymyk suwuklykdyr ($t_{\text{ereme}} = 10,4^\circ\text{C}$). Konsentirlenen 96% H₂SO₄ dykzlygy 1,84 g/sm³-a ýa-da 1840 kg/m³-a barabardyr. Ol örän möhüm we köp ulanylýan kislotadyr. H₂SO₄ suwy gaty gowy siňdiriji (sorujy), suw bilen islendik mukdarda garyşyp kristallogidratlary H₂SO₄ · H₂O, H₂SO₄ · 2H₂O we H₂SO₄ · 4H₂O emele getirýän suwuklykdyr.

Kükürt kislotasy suw bilen garyşanda köp mukdarda ýylylyk bölünip çykýar. Konsentirlenen H₂SO₄ gowşatmak üçin diňe kislotany suwa guýmaly, tersine gadagandyr, hem-de hemme wagat garyşdyryp durmaly. Gowşadylan H₂SO₄ suw ergininde iki esasly kislota hökmünde iki basgançakly dissosirleşýär:



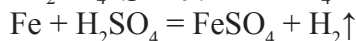
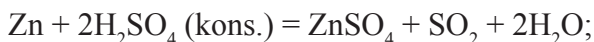
H₂SO₄ güýçli kislotadyr. Kükürt kislotasy duzlaryň iki hataryny – turşy we orta duzlary emele getirýär. Onuň duzlaryna *sulfatlar*, käbirine *kuporos* hem diýilýär:

CuSO₄ · 5H₂O – mis kuporosy; FeSO₄ · 7H₂O – demir kuporosy.

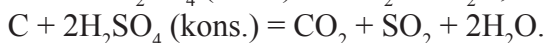
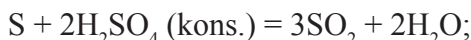
H₂SO₄ + KOH = H₂O + KHSO₄ – kaliý gidrosulfaty.

H₂SO₄ + 2KOH = 2H₂O + K₂SO₄ – kaliý sulfaty.

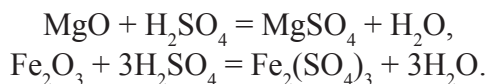
Konsentirlenen H₂SO₄ güýçli, gowşadylan – gowşak okislendirijidir:



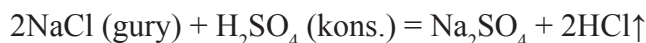
Metal däller hem H₂SO₄-de ereýärler:



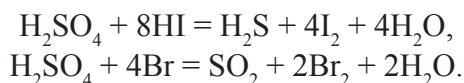
Esas oksidleri hem kükürt kislotasynyň ergininde eräp duz emele getirýärler:



Konsentritlenen H_2SO_4 uçujy bolmadygy sebäpli, ony uçujy kislotalary almak-da peýdalanmak bolýar:

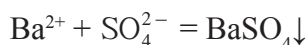


Kükürt kislotasy HI, HBr ýaly galogenwodorodlary oksislendirýär, ýöne hlorwodorody HCl okslendirip bilmeýär:



H_2SO_4 – köp mukdardaky ulanylýan kislotadyr. Ol kislotalaryň enesi hasaplanýar, ýagny ondan beýleki kislotalary alyp bolýar. Ony mineral dökünleri – superfosfaty (Türkmenabatda), ammoniý sulfatyny, demir we mis kuporoslaryny, boýaglary, plastiki massalary, emeli süýümleri, dermanlary we partlaýjy maddalary almak üçin peýdalanylýar. Ondan akkumulýator kislotasy hem ýasalýar. Türkmenistanda H_2SO_4 Türkmenabadyň himiki kärhanasynda öndürilýär we dökün we beýleki önümleri almak üçin peýdalanýarlar.

Kükürt kislotasynyň köp duzlary suwda ereýär, suw ergininden kristallaşanda birnäçe molekula suwy alyp kristallaşýarlar. Olara kristallogidratlar diýilýär. Şeýle hem onuň ikili duzlary hem kristallogidrat görnüşinde çökýärler. $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ikili duzlaryna *zäkler* diýilýär. Olardan $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – demir, alýuminiý, hrom zäkleri alynýar. Olar boýamakda, deri eýlemekde ulanylýar. Sulfat SO_4^{2-} -iony analitiki himiyada Ba^{2+} -ionyny açmak üçin reaktiw bolup hyzmat edýär, şonda suwda eremeýän ak çökündi çökýär:



Selen, tellur we poloniý. Baş VI A içki topara walent elektronlarynyň konfigurasiýasy s^2p^4 bolan p -elementlerden üç element: selen Se, tellur Te we radioaktiw poloniý Po hem degişlidirler. Olar doly elektron analogladyrlar we seleniň içki toparyny emele getirýärler.

Selen we tellur – pytraňny, poloniý bolsa, seýrek elementdirler, ýagny tebigatda az ýaýrandyr. Selen, esasan, nusgawy görnüşdäki ýarymgeçirijidir. Tebigy selen alty izotopdan, tellur bolsa, ýedi durnukly izotoplardan ybaratdyrlar. Seleniň we telluryň radioaktiw izotoplary hem alyndy. Poloniniň stabil (durnukly) izotoplary ýokdur. Onuň ýigrimiden hem köp radioaktiw izotoplary bellidir.

Bu elementler hem kükürt ýaly birleşmeleri emele getirýärler:

H_2Se – selenwodorod;

H_2Te – tellurwodorod;

H_2SeO_4 – selen kislotasy;

H_2TeO_4 – tellur kislotasy.

Olaryň duzlaryna selenatlar we telluratlar diýilýär. Bu elementleriň ähli birleşmeleri zäherlidir.

§ 11.9.2. Goşmaça VIB içki toparyň elementleri

Goşmaça VIB içki toparyna *d*-elementlerden üç element: hrom Cr, molibden Mo we wolfram W elementi girýärler. Olar doly elektron analogladyrlar we hromuň içki toparyny emele getirýärler. Lantanoid gysylmasy zerarly, molibden bilen wolframýň atomlarynyň we ionlarynyň ölçegleri birmeňzeşdir. Şonuň üçin hem, häsiýetleri boýunça Mo bilen W hroma garanda biri-birlerine has ýakyndyrlar. Toparyň elementleri baradaky käbir maglumatlar aşakdaky tablisada berildi:

Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ereme temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
24	Hrom Cr	52,01	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	1903	7,2
42	Molibden Mo	95,95	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	2620	10,22
74	Wolfram W	183,92	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	3390	19,27

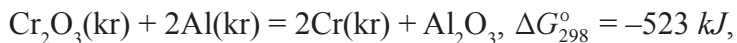
Hromuň mahsusy okislenme derejesi +3 (durnukly baglaşdyрмаýan *d*³ elektron konfigurasiýasyna laýyk gelýär) we az derejede +6. Beýleki 4*d*- we 5*d*-elementlerde bolşy ýaly, molibden we wolfram üçin iň ýokary, ýagny +6 okislenme derejesi mahsusdyr. Hromuň we onuň analoglarynyň 0, +1, +2, +4, +5 okislenme derejelerini ýüze çykarýan birleşmeleri hem bolup biler.

Olar tebigatda seýrek duş gelýärler. Esasan, sulfidler we magdanlara garyndy hökmünde gabat gelýärler. Hrom we wolfram tebigatda kislorodyň birleşmeleriň, molibden bolsa, kükürt bilen birleşmeler görnüşinde duş gelýärler. Minerallardan has ähmiýetlileri Fe(CrO₂)₂ – *hromly železnýak*, MoS₂ – *molibdenit*, CaWO₄ – *şeyelit*, (Fe, Mn)WO₄ – *wolframit*.

Bu elementleriň hemmesi oda, korroziýa çydamly metallardyr. Hrom ýeňillik bilen passiwirlenýär, şonuň üçin hem, galwaniki gorag örtgüleri hökmünde hem-de korroziýa çydamly polatlary almakda giňden ulanylýar. Molibden himiýa önümçiliginiň apparaturalaryny ýasamakda peýdalanylýar. Olaryň ereýjilik temperaturasy 2500 °C-den 3600 °C-a çenli ýetýär (wolfram). Şonuň üçin olaryň splaw-

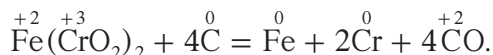
laryndan we sap özlerinden ýokary temperatura çydamly materiallar ýasalýar: elektrik çyralarynyň ýagtylandyryjy simleri, metal kesiji gurallar, oda çydamly serişdeler we beýlekiler. Molibden we wolfram katalizator hökmünde ulanylýar.

Otnositel arassa hrom alýumotermiýa usuly boýunça:



molibden we wolfram bolsa, olaryň oksidlerini wodorod arkaly gaýtaryp (dikeldip) alynýar. Soňky döwürlerde wolframýň alnyşynyň ýokary (1200 °C) temperatura-da wolframýň galogenidleriniň wodorod bilen özaratäsirleşme reaksiýasynyň hasabyna gazfaza usuly giňden ulanylyşa eýe boldy.

Metallurgiýa üçin hromy hromly železnýagy kömür bilen elektrik peçde dikeltmek arkaly demir bilen splaw (düzümünde 60%-e çenli Cr bolan *ferrohrom*) görnüşinde alynýar:



Ýokary hilli ýörite polatlary almak üçin ulanylýan *ferromolibden* we *ferrowolfram* hem eredilip, splaw görnüşinde alynýar.

Himiki taýdan bularyň arasynda hrom has ähmiýetlidir. Ol, esasan, +3 we +6 okislenme derejesini görkezýär. Onuň oksidleri: Cr_2O_3 ; CrO_3 . Onuň kislotalary: H_2CrO_4 ; H_2CrO_7 hrom we bihromdan ybaratdyr. Olaryň duzlary K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ güýçli okislendiriji hökmünde deri eýlemekde giňden ulanylýar. Bularyň üsti bilen himiýada birnäçe maddalary okislendirýärler. Molibden we wolfram hem deňşlilikde, H_2MoO_4 we H_2WO_4 kislotalaryny emele getirýärler. Olaryň duzlaryna *molibdatlar* we *wolframatlar* diýilýär. Bu metallar hem häzirki zaman tehnikaşynda dürli splawlary öndürmekde ulanylýar. Türkmenistanda bu metallaryň ýataklary ýokdur.

§ 11.10. VII toparyň elementleri

Bu toparyň baş toparyna *p*-elementler bolan ftor F, hlor Cl, brom Br, ýod I we astat At, goşmaça toparyna bolsa, *d*-elementler marganes Mn, tehnesiý Tc we reniý Re elementleri girýärler.

§ 11.10.1. Baş VII A içki toparyň elementleri

Bu topara girýän *ftor* (Fluorum), *hlor* (Chlorum), *brom* (Bromum), *ýod* (Iodum) we *astat* (Astatine) *galogenler* diýilýär. Bu toparyň elementleriniň metallar bilen gönüden-göni birleşip, nusgawy duzlary, meselem, natriý hloridini NaCl eme-

le getirip bilijilik ukyplary, olaryň «duz emele getiriji» diýmegi aňladýan bu ada eýe bolmawlaryna sebäp boldular.

Şonuň üçin hem, galogenleriň atomlary inert gazyň elektron gurluşyna (ns^2np^6) laýyk gelyän elektron konfigurasiýa eýe bolan bir zarýadly otrisatel ionlary emele getirip, aňsatlyk bilen ýetmeýän bir elektrony özlerine birikdirýärler we otrisatel bir okislenme dereje görkezýärler:

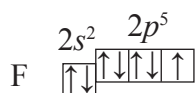


Galogenleriň elektronlary özlerine birikdirmäge ýykgyň etmegi olary nusgawy metal däller hökmünde häsiýetlendirýär.

Galogenler baradaky käbir maglumatlar aşakdaky tablisada getirildi:

Tertip belgisi	Galogeniň ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Gaýnama temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
9	Ftor F	18,988	[He] 2s ² 2p ⁵	−183,0	1,51 (suwuk)
17	Hlor Cl	35,453	[Ne] 3s ² 3p ⁵	−34,04	1,57 (suwuk)
35	Brom Br	79,909	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	58,2	3,14
53	Iod I	126,904	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	182,8	4,932
85	Astat At	[210]	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	—	—

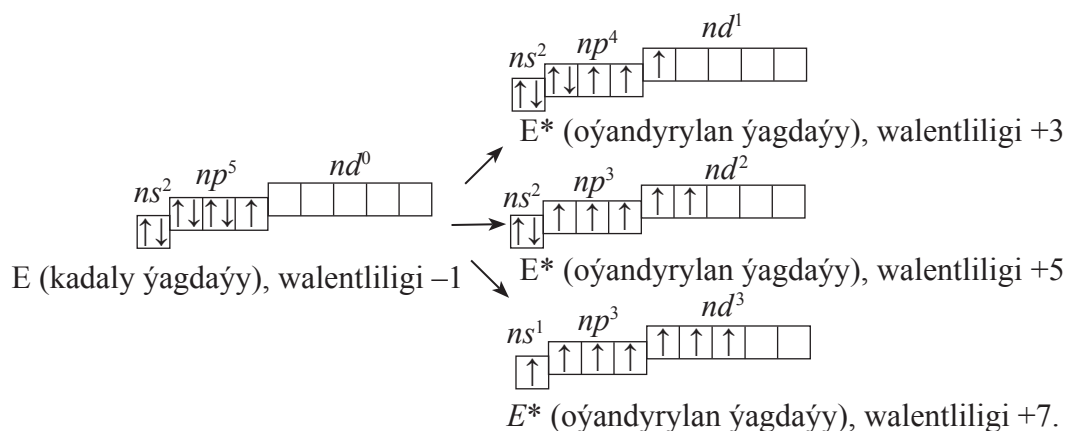
Galogenleriň atomlary daşky elektron gatlagynda ýedi elektrondan ybarat bolup: ikisi s-orbitalda, başisi p-orbitallarda ýerleşýärler (ns^2np^5):



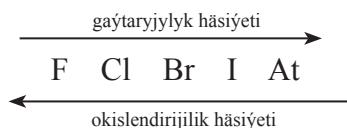
F–At hatarda tertip belgisiniň ulanmagy sebäpli we atom massasynyň artmagy bilen atomlaryň radiusy ulalýar elektrootrisatelligi kiçelýär, elementleriň metal däl-lik häsiýetleri we okislendirijilik ukyby gowşaýar.

Beýleki galogenlerden tapawutlylykda ftor öz birleşmelerinde elmydama −1 okislenme derejesinde bolýar, çünki ol iň ýokary elektrootrisatellige eýedir. Galan galogenler −1-den +7-ä çenli aralykda dürli okislenme derejelerde bolýarlar.

Galogenleriň käbir oksidlerinden özge ähli birleşmelerine täk okislenme derejeleri laýyk gelyär. Şeýle kanunalaýyklyk Cl, Br, I we At atomlaryndaky jübüt elektronlaryň yzygider oýandyrylmagynyň mümkinçiligi bilen şertlendirilýär, bu bolsa kowalent baglanyşygyň emele gelmegine gatnaşýan elektronlaryň sanynyň 3-e, 5-e ýa-da 7-ä çenli köpelmegine getirýär:



Galogenler elektrotrissatelligi ýokary elementler bolup, olaryň oksidlendirijilik häsiýeti ftordan astata çenli peselýär, tersine, gaýtaryjylyk häsiýeti bolsa artýar:



Elementar okislendirijileriň içinde ftor iň güýçlüsidir.

Galogenler himiki işjeňliginiň ýokarylygy sebäpli, tebigatda erkin halda düşman, eýsem, diňe birleşmeler görnüşinde, esasan, galogenwodorod kislotalarynyň duzлары görnüşinde düş gelyärler.

Galogenler özlerine mahsus özboluşly ýiti ysy we reňki bolan, adaty şertlerde, ftor, hlor gaz şekilli, brom suwuk, ýod bolsa kristallik maddalardyr. Olar zäherlidirler. Olaryň esasy fiziki häsiýetleri aşakdaky tablisada görkezilendir:

Galogen	Reňki, agregat ýagdaýy	Gaýnama temperaturasy, °C	Ereme temperaturasy, °C	Dissosiasiýa energiýasy, kJ/mol	Ýadroara uzaklygy, nm
F ₂	Açyk sary gaz	-188,2	-218,0	159	0,142
Cl ₂	Ýaşyl sary gaz	-34,6	-101,6	243	0,200
Br ₂	Gyzylymtyl goňur suwuklyk	58,7	-7,3	193	0,229
I ₂	Garamtyl melewşe kristallar	184,0	113,5	151	0,267
At	—	—	411,0	117,0	—

Tablisadan görnüşi ýaly, galogenleriň fiziki häsiýetleri F—Cl—Br—I—At hatarynda kanunalaýyk üýtgeýär. Güýçli sowadylanda F₂ suwuklyga öwrülýär. Hlor howa-

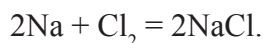
dan 2,5 esse agyr gaz, 607950 Pa-da ol suwuklyga öwrülýär, bir göwrüm suwda hloruň 2,5 göwrümi ereýär. Ol suwuklyga *hlor suwy* diýilýär.

Brom – aňsat bugaryp, gyzylymtyl goňur gazy emele getirýän suwuklykdyr. Brom adam tenine düşende, ýakyp ýara emele getirýär. Ol suwda az ereýär, organiki eredijilerde – spirtde, efirde we ş.m. gowy ereýär. I_2 – metallik ýalpyldyly garamtyl çal reňkli kristalliki madda, suwda ýaramaz eräp, organiki eredijilerde gowy ereýär, krahmalda gök reňk emele getirýär. Gyzdyrylanda suwuklyga geçmän, gaza öwrülýär, onuň bugy sowadylanda ýene-de gaty ýod emele gelýär.

Ftor tebigatda, köplenç, *plawik şpatynyň* mineraly CaF_2 (*flýuorit*) görnüşinde duş gelýär. Mineral demir magdanlaryna goşulyp çöýün alnanda, ýeňil ereýän şlaklaryň emele gelmegine alyp barýandygy sebäpli, bu ada eýe boldy. Ftor *kriolit* Na_3AlF_6 we *ftorapatit* $Ca_5(PO_4)_3F$ minerallarynyň düzüminde bolýar. Ftorly birleşmeler adam organizminde (esasan, dişlerde we sünklerde) bardyr. Tebigatda diňe ^{19}F izotop duş gelýär.

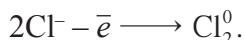
Hlor, esasan, $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KCl we beýleki duzlar görnüşinde köp ýaýrandyr. Olar Türkmenistanda hem köpdür. Hloruň iň wajyp tebigy birleşmesi – $NaCl$ nahar duzudyr: ol hloruň beýleki birleşmelerini almakda esasy çig mal bolup hyzmat edýär. Hloridleriň möhüm minerallary *silwinit* $NaCl \cdot KCl$, *karnallit* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, *bişofit* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bolup durýarlar. Olar ummasyz köp mukdarda deňiz suwunda bardyr, ähli janly organizmleriň we beýlekileriň esasy düzüm bölegine girýärler. Deňiz suwlarynda hem 0,8–3,5%-e çenli nahar duzy bardyr. Brom we ýod bolsa tebigatda pytraňny görnüşinde ýerasty suwlarda, nebitiň we tebigy gazyň ugurdaş suwlarynda az konsentrasiýada duşýar. Brom we ýod saklaýan minerallarda aşgar metallaryň duzlary görnüşinde duşýar. Mundan başga-da, ýodbrom deňiz we buraw suwlarynda, suw ösümlikleriniň düzüminde bolýar. Türkmenistan ýod we brom suwlaryna baýdyr. Olar, esasan, Hazar, Balkanabat, Garabogazköl ýerasty suwlarynda bardyr. Ýoduň we bromuň konsentrasiýalary ol suwlarda, degişlilikde, 10÷15 mg/L we 150–500 mg/L barabardyr. Türkmenistanda nahar duzy, bişofit ýaly minerallar we nebit buraw suwlary Günbatar Türkmenistanda köpdür. Nebit buraw suwlarynda Nebitdagda (häzirki Balkanabat), Çelekende (häzirki Hazar) ýod, brom alynýar. Ýod deňiz ösümlikleriniň külünden hem alynýar. Ýod adamyň organizminde $2 \cdot 10^{-3}$ kg-a çenli saklanýar. Astat elementi tebigatda duş gelmeýär. Ol emeli usulda alynýar.

Galogenler erkin ýagdaýynda iki atomdan ybarat molekula gornüşinde bolýarlar. Erkin galogenler himiki taýdan juda işjeňdirler:

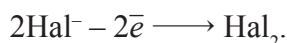


Olar tas ähli elementler bilen diýen ýaly birleşýärler. Olar tebigy birleşmelerinde –1 zarýadly ionlar görnüşinde bolýarlar. Galogenleri, köplenç, erkin ýagdaýynda

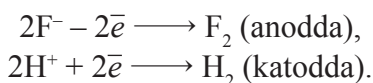
şol ionlary okslendirmek arkaly alynýar. Meselem, Cl_2 elektroliz arkaly NaCl er-gininden alynýar:



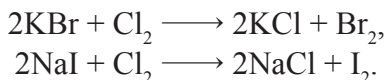
Galogenler (Hal), esasan, olaryň birleşmelerine güýçli okslendirijiler (MnO_2 , KMnO_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) täsir etdirilip, elektrik togunyň täsiri astynda, okslen-me-gaýtarma reaksiýasynyň esasynda alynýar. Şonda:



Ýokary okslendiriji işjeňligi we birleşmeleriniň uly berkligi sebäpli, fluor er-kin ýagdaýda onuň gyzdyrylyp eredilen birleşmelerini elektrolize sezewar etdirilip alynýar. Şeýle maksatlar üçin HF -yň gyzdyrylyp eredilen KH_2F_3 -däki ergini ulanylýar. Meselem, KHF_2 ýa-da KF elektrolize sezewar edilende fluor bölünip çykýar:



Ondan başga hem, olary bir-birini gysyp çykarýandygyndan peýdalanyp, brom we ýod elementlerini hlor bilen okslendirip hem almak bolýar:



Tejribehanada hlory KMnO_4 -de duz kislotasyny täsir etdirip hem alyp bolýar:

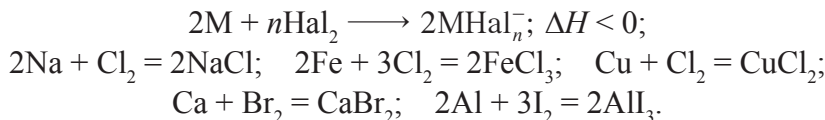


Bular halk hojalygynda dürli maksatlarda ulanylýar: himiýa senagatynda, luk-mançylykda (medisinada), suwy arassalamakda we beýleki maksatlarda, has hem fluor dürli sowadyjy agentleriň (freon we beýlekileriň) sintezinde, köpsanly sintetik maddalary we polimer materiallary, ýokary himiki durnuklylygy bilen tapawutlanýan ftoroplastlary (meselem, teflon) almak üçin ulanylýar. Suwuk fluor we onuň käbir birleşmeleri raketa ýangyjyny okslendirijiler hökmünde hem peýdalanylýar. Hlor agyz suwuny arassalamakda, himiýa senagatynyň dürli pudaklarynda okslendiriji hökmünde giňden ulanylýar. Onuň reňkli metallaryň metallurgiýasynda ähmiýeti uludyr. Bromuň we ýoduň birleşmeleri, esasan, derman önümçiliginde, sintezlerde we himiki analizde ulanylýar.

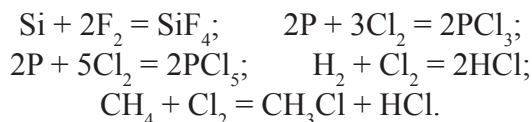
Galogenleriň himiki işjeňligi, okslendirijilik ukyby ftordan ýoda çenli peselýär. Fluor iň güýçli okslendirijidir. Ol hlory, bromy, ýody hem gysyp çykaryp bilýär. Fluor hemme metallar bilen, şol sanda altyn, platina hem birleşip bilýär:



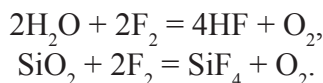
Beýleki galogenler hem köp metallar bilen, aýratyn hem aşgar metallary bilen güýçli täsirleşip bilýärler:



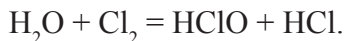
Galogenler güýçli okislendirijiler hökmünde köp metal däller, hatda organiki doýgun uglewodorodlar bilen hem täsirleşýärler:



Ftorda durnukly maddalar hasaplanylýan suw, çäge hem okislenýärler:



Galogenler kislorod bilen birgiden birleşmeleri emele getirýärler, meselem, hlor suw bilen täsirleşip, hlorymtylrak kislotany emele getirýär (bu ýerde hlor položitel 1 okislenme derejesine eýedir):



Kislorodly birleşmelerde olar +7-ä çenli položitel okislenme derejesini (ftordan beýlekileri) görkezýärler. Meselem, hlor şu aşakdaky kislorodly kislotalary emele getirýär:

HOCl^- – hlorymtyl kislota. Onuň duzlary – *gipohloridler* (NaOCl).

$\text{HCl}^{5+}\text{O}_3$ – hlorymtylrak kislota. Onuň duzlaryna *hloridler* diýilýär.

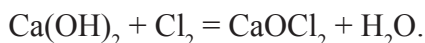
$\text{HCl}^{3+}\text{O}_2$ – hlorymtyl kislota.

$\text{HCl}^{7+}\text{O}_4$ – hlor kislotalasy. Onuň duzlaryna *perhloratlar* diýilýär.

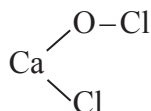
Aşakdaky çyzgyda bu kislotalara degişli oksidler we duzlar getirilýär:

Oksidler		Kislotalar	Duzlar
Cl_2O	\longrightarrow	HClO	KClO
ClO_2	\longrightarrow	Hlorymtylrak kislota	Kaliý gipohloridi
	\searrow	HClO_2	KClO_2
Cl_2O_6	\longrightarrow	Hlorymtyl kislota	Kaliý hloridi
	\searrow	HClO_3	KClO_3
	\searrow	Hlorymtyl kislota	Kaliý hloraty
Cl_2O_7	\longrightarrow	HClO_4	KClO_4
		Hlor kislotalasy	Kaliý perhloraty

Bu kislotalar we olaryň duzlary güýçli okislendirijilerdir. Şonuň üçin hem, gi-pohloridler agyz suwlaryň bakteriýalaryny öldürmek üçin ulanylýar. Hloruň gury hek bilen täsiri netijesinde *hlor heki* alynýar:



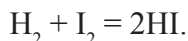
Oňa aşakdaky formulasynyň gurluşy degişlidir:



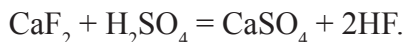
ýagny ol iki kislotalaryň duzy ýalydyr: $\text{HOCl} + \text{HCl}$.

Hlor heki güýçli okislendirijidir. Şonuň üçin, ol dezinfeksiýa üçin ulanylýar.

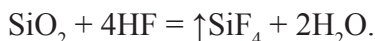
Galogenler wodorod bilen birleşip, galogenwodorodlary HHal – ftorwodorod HF , hlorwodorod HCl , bromwodorod HBr , iodwodorod HI emele getirýärler:



Bularyň hemmesi adaty şertlerde özboluşly ýiti ysly, reňksiz gazlardyr. Olar suwda oňat ereýärler. Şeýlelikde, olar güýçli kislotalary emele getirýärler. Olaryň içinde iň ähmiýetlisi, hlorowodorod HCl ýa-da duz kislotasy, iň köp ulanylýan kislotalaryň biridir. HF suwdaky ergine *plawik kislotasy* diýilýär:

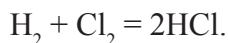


Bu kislota aýnany hem iýýär. Ol aşakdaky reaksiýa boýunça geçýär:

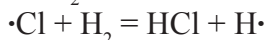
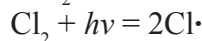
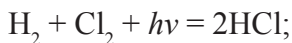


Şonuň üçin hem, bu kislotalary çüýşe gapda saklamak bolmaýar. Şeýle hem, aýnanyň ýüzüne dürli ýazgylary ýazyp ýa-da nagys çekip bolýar. HF kislotasy adam eliniň barmaklaryna düşse, dyrnaklaryňy goparýar we güýçli agyry döredýär. Şonuň üçin onuň bilen diňe rezin ellikde işlemeli.

Duz kislotasy güýçli kislotalara degişlidir. Ony «zynjyr» reaksiýasynyň üsti bilen alyp bolyar:

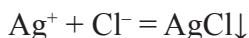


Ýöne, bu ýagtylykda kwant energiýasynyň ($h \cdot \nu$) siňdirilmegi bilen bolup geçýär.

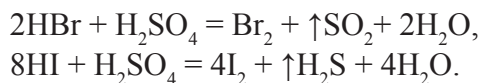


Duz kislotasy adamyň aşgazan suwuklygynyň düzüminde bolup, iýmit siňdirmeklige gatnaşýar. Onuň 1–2 %-li ergini iýmiti ýaramaz siňýän adamlara içmäge berilýär.

Duz kislotasynyň HCl duzlaryna *hloridler* diýilýär we olaryň ähmiýeti ägirt uludyr. Olar tebigatda köp mukdarda duş gelýär. Olardan iň ähmiýetlisi nahar duzy NaCl-dyr. Ol iýmit senagatynda önümleri duzlamakda, nahar taýýarlamakda giňden ulanylýar. Hloridleriň MCl_n aglabasy suwda oňat ereýärler, ýöne käbirleri ýaramaz ereýärler. Meselem, $AgCl$, $CuCl$, Hg_2Cl_2 . Bulary analizde Ag^+ , Cu^+ , Hg_2^+ ionlaryny erginde ýüze çykarmak üçin peýdalanýarlar:



Bromwodorod (HBr) kislotasynyň duzlaryna bromidler, iodowodorod (HI) kislotasynyň duzlaryna bolsa *iodidler* diýilýär. Olar güýçli gaýtartyjy häsiýetine eýedirler:



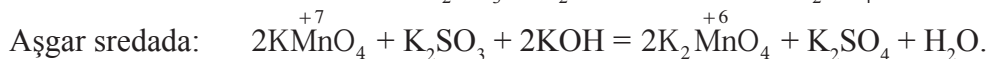
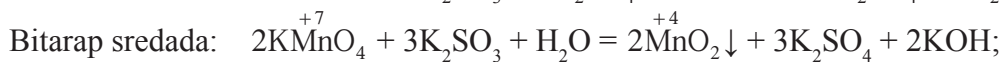
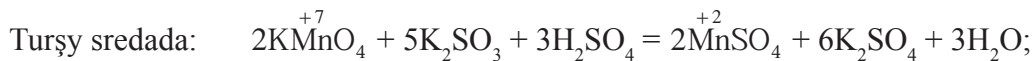
§ 11.10.2. Goşmaça VII B içki toparyň elementleri

Goşmaça VII B içki toparyna *d*-elementlerden üç element: marganes Mn, tehnesiý Tc we reniý Re elementi degişlidirler. Olar walent elektronlaryň konfigurasiýasy $(n-1)d^5ns^2$ bolan doly elektron analogladyrlar we marganesiň içki toparyny emele getirýärler. Marganes üçin, +2, +4 we +7 okislenme derejeleri mahsusdyr, ýöne onuň düzümlerinde 0, +3, +5 we +6 okislenme derejelerini ýüze çykarýan birleşmeleri hem bardyr. Tehnesiý we reniý elementleri +7 iň ýokary okislenme derejesinde durnuklydyrlar. Toparyň elementleri baradaky käbir maglumatlar aşakdaky tablisada berildi:

Tertip belgisi	Ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ereme temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
25	Marganes Mn	54,9380	[Ar] $3d^5 4s^2$	1244	7,49
43	Tehnesiý Tc	[99]	[Kr] $4d^5 5s^2$	2140	11,49
75	Reniý Re	183,92	[Xe] $4f^{14} 5d^5 6s^2$	3180	21,04

Marganes Ýer gabygynda, esasan, kislородly, reniý bolsa, kükürtli birleşmeler görnüşinde duş gelýärler. Marganesiň esasy tebigy mineraly, *pirolýuzitdir* MnO_2 . Reniý pytraňny element hökmünde molibden bilen bilelikde, onuň minerallarynda $(0,05 \div 21 \text{ g/tn})$ seýrek duş gelýär. Ol özbaşdak mineraly juda seýrek emele getirýär: onuň minerallaryndan ýaňy-ýakynda açylan *jezkazganiti* $CuReS_4$ -i belläp bolar. Tehnesiý bolsa ýer gabygynda duşmaýar, ol emeli usulda alyndy.

Bulardan iş ýüzünde iň ähmiýetlisi marganesdir. Marganes kümüşsow-ak reňkli, gaty we port metaldyr. Ol +2; +4; +6; +7 okislenme derejelerini ýüze çykarýar. Onuň oksidleri: MnO ; MnO_2 ; MnO_3 ; Mn_2O_7 . Onuň kislotalary we duzlary: H_2MnO_4 (manganatlar); HMnO_4 (permanganatlar). Bular güýçli okslendirijilerdir. Ol sreda (gurşawa) hem baglydyr:



Marganes metallurgiýada dürli splawlary almak üçin giňden ulanylýar. Reniý we onuň wolfram we molibden bilen bolan splawlary elektrik çyralarynyň, abzallaryň önümçiliginde giňden ulanylýar.

Türkmenistanda bu elementleriň ýataklary ýokdur.

§ 11.11. VIII toparyň elementleri

Bu toparyň baş toparyna *p*-elementler bolan inert gazlary bolan: geliý He, neon Ne, argon Ar, kripton Kr, ksenon Xe we radon Rn, goşmaça toparyna bolsa, dokuz sany *d*-elementlerden ybarat bolan üç sany kiçi topar: demriň (demir Fe, ruteniý Ru, osmiý Os), kobaltyň (kobalt Co, rodiiý Rh, iridiý Ir) we nikeliň (nikel Ni, palladiý Pd, platina Pt) kiçi toparlary girýärler.

§ 11.11.1. Baş VIII A içki toparyň elementleri

Baş içki VIIIA topara girýän *geliý* (Helium), *neon*, *argon* we kriptoniň kiçi toparynyň elementleri bolan: *kripton*, *ksenon* we *radon* örän pes himiki işjeňlikleri sebäpli, *asyly* ýa-da *inert gazlar* diýlip atlandyrylýarlar. Olaryň atomlarynyň daşky elektron gatlagynyň gutarnykly tamamlanan $1s^2$ (He) we ns^2np^6 konfigurasiýalary bolýar. Inert gazlary baradaky käbir maglumatlar aşakdaky tablisada getirilýär:

Tertip belgisi	Elementiň ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ere me temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
2	Geliý He	4,0026	$1s^2$	-269,7	0,17847
10	Neon Ne	20,984	$[\text{He}] 2s^2 2p^6$	-248,6	0,9006
18	Argon Ar	39,948	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$	-189,3	1,7837
36	Kripton Kr	83,80	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$	-157,2	3,744
54	Ksenon Xe	131,30	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$	-111,9	5,896
86	Radon Rn	[222]	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	-71	9,96

Köp wagtlap olaryň atomlary beýleki atomlar bilen düýbünden täsirleşmä girmeýärler diýlip hasaplanypdyr. Ýöne soňky döwürlerde olaryň käbir elementleri, has hem fluor bilen birleşmeler emele getirýändigini anyklanyldy. Meselem, KrF_2 , XeF_2 , KrF_4 , XeF_4 , RnF_4 adaty şertlerde durnukly kristallardyr. Inert gazlaryň hemmesi diýen ýaly howada bardyr.

Geliý wodoroddan soň in ýeňil gazdyr we iki sany stabil (durnukly) ^4He we ^3He izotoplardan ybaratdyr. Ol ilki Günde spektri boýunça açylýar. Geliý fiziki häsiýetleri boýunça molekulýar wodoroda has ýakynydyr.

Senagatda geliý tebigy gazlardan çuňňur sowatma usuly arkaly alynýar. Şunlukda, ol in pes temperaturada gaýnaýan madda hökmünde gaz görnüşindeligine galýar, şol bir wagtda beýleki gazlar kondensirlenýärler.

Gaz görnüşli geliý metallar kebşirlenende, iýmit önümleri konserwirlenende we ş.m. inert atmosfera döretmekde ulanylýar. Suwuk geliý pes temperaturalar fizikasynda tejribehanalarda sowadyjyny barlaýan hökmünde peýdalanylýar.

Neon geliý bilen bilelikde gapdaldan gelýän önüm hökmünde howany suwuklandyрма we bölme üýtgemesi boýunça alynýar. Geliý bilen argonyň bölünmegi adsorbsiýanyň ýa-da kondensasiýanyň hasabyna amala aşyrylýar. Neon elektrowakuum tehnikaşynda naprýaženiýe stabilizatorlaryny, fotoelementleri we beýleki abzallary doldurmakda ulanylýar. Mahsusy gyzyň şöhle bilen şöhlelenýän neon lampalarynyň (ýagtylandyryjylarynyň, çyralarynyň) dürli nusgawy görnüşleri maýaklarda we beýleki ýagtylandyryjy guruluşlarda, ýagtylanýan reklamalarda we ş.m. peýdalanylýar.

Tebigy neon üç sany: ^{20}Ne , ^{21}Ne we ^{22}Ne stabil izotoplardan ybaratdyr.

Argon suw, fenol, toluol we beýleki maddalar bilen girizilme molekulýar birleşmeleri – klatratlary emele getirýär. Ol suwuk howa bölünende, şeýle hem ammiagyň sinteziniň zyňyndy gazlaryndan alynýar. Argon inert atmosferany talap edýän metallurgiki we himiki proseslerde (ýokary arassalykly metallar – Zr, U, Tb, Hf, Nb, Pu alnanda, alýuminili we alýumomagnili splawlaryň argon-dugalaýyn kebşirlemesinde), ýagtylyk tehnikaşynda (flýuorestscent lampalarda, gyzyрма lampalarynda, razryad trubkalarda), elektrotehnikada, atom tehnikaşynda (ionizasiýa hasaplaýjylarynda we kameralarynda) we ş.m. ulanylýar.

Senagatda kripton ksenon bilen bilelikde suwuk howanyň rektifikasiýaşynda çykarylyp alynýar. Kriptonyň ksenon bilen garyndysy dürli görnüşli şöhlelendirijileri: lampalary, çyralary we trubkalary dolduryjy hökmünde peýdalanylýar. Radioaktiw radon bolsa, lukmançylykda (meselem, «radon wannalary») ulanylýar.

§ 11.11.2. Goşmaça VIII B içki toparyň elementleri

Goşmaça VIII B içki toparyna dokuz sany *d*-elementlerden ybarat bolan üç sany kiçi topar – demriň (demir Fe, ruteniý Ru, osmiý Os), kobaltýň (kobalt Co, rodiý Rh, iridiý Ir) we nikeliň (nikel Ni, palladiý Pd, platina Pt) kiçi toparlary degişlidirler. $(n-1)$ *d*-orbitallaryň ikinji elektron bilen doldugyça, period boýunça goňşy *d*-elementleriň meňzeşligi güýçlenýär. Meselem, nikel Co we Fe bilen, Cu uly meňzeşligi ýüze çykarýar. Mudan başga-da, lantanoid gysylmasynyň netijesinde, Ru–Os, Rh–Ir we Pd–Pt diadlaryň häsiýetleriniň aýratyn ýakynlygyny görmek bolýar. Şonuň üçin 5-nji we 6-njy periodlaryň bu elementleri, köplenç, *platina metallarynyň* toparyna birikdirilýär. Demir, kobalt, nikel *demir toparyna* birleşdirilýär. Aşakdaky tablisada toparyň elementleri barada käbir maglumatlar getirildi:

Tertip belgisi	Elementiň ady, simwoly	Atom massasy	Elektron konfigurasiýasy	Ereme temperaturasy, °C	Dykyzlygy, g/sm ³
26	Demir Fe	55,847	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	1536	7, 87
27	Kobalt Co	58,9332	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	1493	8,9
28	Nikel Ni	58,70	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	1455	8,91
44	Rutreniý Ru	101,07	[Kr] 4d ⁷ 5s	2500	12,3
45	Rodiý Rh	102,9055	[Kr] 4d ⁸ 5s	1960	12,5
46	Palladiý Pd	106,4	[Kr] 4d ¹⁰	1550	12,1
76	Osmiý Os	190,2	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	2700	22,48
77	Iridiý Ir	192,22	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	2442	22,4
78	Platina Pt	195,09	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s	1769	21,5

Demir toparynyň elementleriniň atomlarynyň daşarky elektron gatlagynda 2 *s*-elektronlar, 6,7, we 8 *d*-elektronlar ýerleşýärler (Fe, Co, Ni). Ýokary +8 okislenme derejesini diňe ruteniý we osmiý ýüze çykarýar (RuO₄, OsO₄). Beýlekileriň ýokary okislenme derejesi dürli-dürlüdür: demirde +6; iridiý we rodiýde +5; platinada we palladiý üçin, +4; kobalt we nikel üçin +3. Bu toparyň ähli metallary öz üstlerinde gazlary adsorbsiýa (siňdirmе) ukybyna eýedirlеr. Şonuň üçin olar gazlaryň gatnaşýan reaksiýalarynda (ammiagyň sintezinde, ammiagyň okislenmesinde we ş.m.) katalizatorlar bolup hyzmat edýärler .

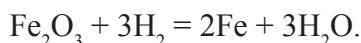
§ 11.11.2.1. Demir topary

Belläp geçişimiz ýaly, bu topara demir Fe, kobalt Co, nikel Ni metallary girýärler. Demir alýumininden soň iň köp ýaýran metaldyr. Ol tebigatda oksidler, sulfidler, silikatlar görnüşinde duş gelýär. Erkin halynda ol diňe meteoritlerde tapylýar. Ol demir magdanlarynyň toplumyny emele getirýän köpsanly minerallaryň düzümine girýär. Olaryň esasylyry: *goňur železnýaklar* (esasy mineral *limonit* $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, meselem, $2\text{FeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), *gyzyl železnýaklar* (esasy mineral *gematit* Fe_2O_3), magnit železnýaklary (esasy mineral *magnetit* Fe_3O_4), *siderit* (şpat železnýagy) *magdanlary* (esasy mineral *siderit* FeCO_3), *demir kolçedany* (esasy mineral *pirit* FeS_2) we başgalar. Demir tebigatda birleşme görnüşinde duşup, arassa demir diňe meteoritlerde duşýar. Demir tebigy suwlarda hem bolýar. Demir adamyň, haýwanyň we ösümliğin ýaşayşynda möhüm rol oýnaýar. Ol ganyň gemoglobiniň düzüminde

we ösümlikde hlorofilliň emele gelmegine gatnaşýar. Demirň baý ýataklary Russiýada, Gazagystanda bardyr.

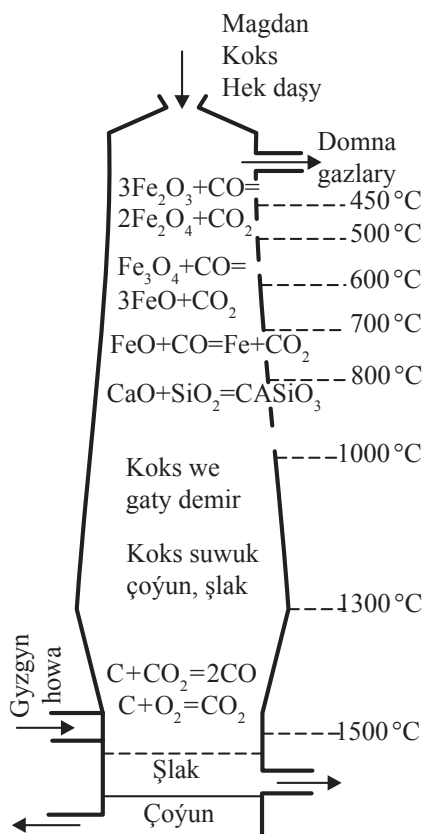
Demirň halk hojalygynda ähmiýeti biçak uludyr. Tutuş häzirki zaman tehnika demirň we onuň splawlaryny (polady we çöýuny) ulanmak bilen baglanyşyklydyr. Tehnikada demir, polady, çöýny *gara metallar*, olary öndürýän önümçilige *gara metallurgiýa* diýilýär.

Demirň alnyşy. Arassa demirň oksidini wodorod bilen dikeldilip alnýar:



Häzirki döwürde bolsa, demir onuň pentakarbonilini $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dargadyp alnýar. Onuň splawlaryndan iň köp öndürilýäni çöýun we polatdyr.

Demir arassa görnüşde ulanylmaýar diýen ýalydyr, onuň splawlary, aýratyn hem çöýun we polat iň köp ulanylýar hem-de öndürilýär. Gara metallurgiýada demir magdanyndan ilki çöýun alnyp, soňra ol polada öwürülýär. Polatda 1,7%-e çenli, çöýunda bolsa 1,7÷4,0% uglerod bolýar. Çöýun düzüminde 2,14%-den köp uglerod saklaýan, polat bolsa uglerody 2,14%-den az sak-

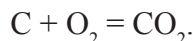


11.9-njy surat. Domna pejiniň dürli böleklerinde geçýän himiki reaksiýanyň çyzgysy

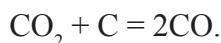
laýan onuň kömür bilen splawdyr. Çoýun domna peçlerinde öndürilýär. Domna pejinde geçýän hadysalar 11.9-njy suratda getirilýär:

Çoýun alnanda domna peçlerinde şu aşakdaky üýtgeşmeler bolup geçýär.

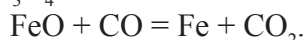
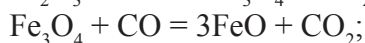
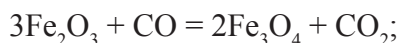
1. Koksun bellibir bölegi ilki ýanyp, CO_2 öwrülýär:



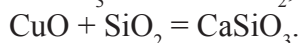
2. Soňra CO_2 ýokary temperaturada koks bilen reagirleşip, CO emele gelýär:



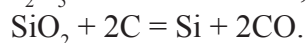
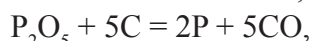
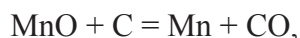
3. Uglerodyň (II) oksidi demir magdanyndan demri erkin demre çenli gaýtarýar:



4. Demir magdanyndaky garyndylar flýus bilen ýeňil ereýän maddalary – şlaklary emele getirýärler:



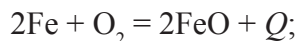
Şeýle hem magdanda bar bolan beýleki oksidler gaýtarylýar. Meselem:



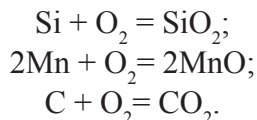
Emele gelen önümler çoýunda ereýärler. Ýangyç hökmünde koks ulanylýar.

Şeýlelikde, ilki emele gelen demir uglerodyň oksidi CO, koksun uglerody, kremniý, marganes, fosfor we kükürt bilen täsirleşip suwuk çoýun emele getirýär. Çoýun we şlak domnanyň aşaky bölegine akyp ýygnanýar. Onuň ýokarky bölegi şlak, aşakysy – çoýun, soňra ýörite deşiklerden daşary çykarylýar.

Alnan çoýny polada öwürmek üçin Marten, Bessemer we Tomas usullary ulanylýar. Olarda polady konwertorlarda, marten ya-da elektrik peçlerinde çoýundan alýarlar. Şonda ýakmak arkaly onuň düzüminden uglerod, soňra kükürt fosfor, marganes aýrylýar. Onda şu himiki reaksiýalar geçýär.

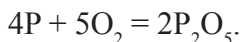


Bessemer usuly boýunça kremniý, marganes we uglerody ýokary mukdarda saklaýan çöýün işlenilýär. Bessemeriň konwertorynda aşakdaky täsirleşmeler geçýär:



Emele gelen oksidler şlaga geçýärler.

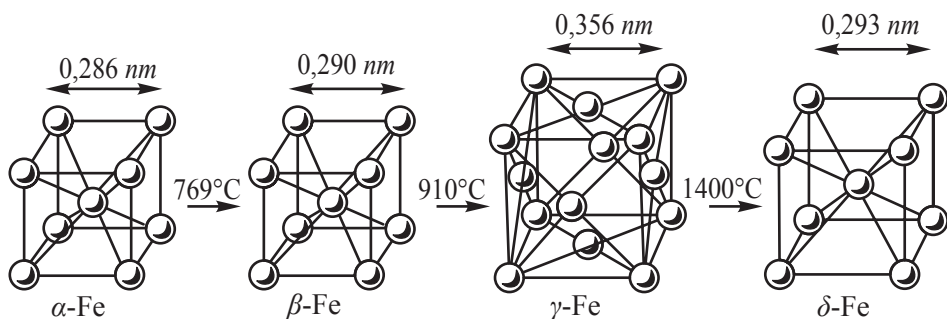
Marten usulynda dürli düzümlü çöýünler ulanylýar. Tomasyň usulynda bolsa, 2%-e çenli fosfor saklaýan çöýünler işlenilýär. Munda fosfor aşakdaky ýaly ýanýar:



Netijede, emele gelýän şlak $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ fosfor döküni hökmünde ulanylýar.

Senagatda ulanylýan ýerine baglylykda, konstruksiýa, instrumental we ýörite häsiýetli polatlar öndürilýär we köp senagat pudaklaryndan giňden ulanylýar. Alynýan polatlar ulanylyşy we düzümi boýunça klaslara bölünýär. Düzüminde Ni, Co, Cr, Mo, W, Ti, V, Nb saklaýan polatlara *legirlenen polat* diýilýär. Olar ýokary mehaniki, termiki durnuklylygy, korroziýa çydamlylygy boýunça tapawutlanýarlar. Şeýle hem olar poladyň gatylygyny artdyrýarlar.

Himiki arassa demir sada madda görnüşinde kümüşsöw-ak reňkli, ýeterlik ýumşak we maýyşgak güýçli magnit häsiýetli metaldyr. Onuň ereme temperaturasy $1539 \pm 5^\circ\text{C}$, dykzlygy $7,87 \text{ g/sm}^3$. Onuň birnäçe kristallik modifikasiýasy bardyr (11.10-njy surat). Olar kristallarynyň gözenekleri boýunça tapawutlanýar we dürli termodinamiki häsiýetlere eýe bolýarlar. Demir plastik kümüş reňkli taplanmaga, sozulmaga, ýenjilmäge we başga-da, gowy mehaniki häsiýetlere eýedir.



11.10-njy surat. Demirň polimorf öwrülişikleri

Demir ýeterlik işjeň metal bolup, himiki reaksiýalarda 2 elektron $[4s^2]$ we üç elektron $[4s^2 3d^1]$ berip, +2 we +3 okisleniş derejesini görkezýär.

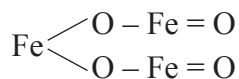
Çygly howada demir çalt poslaýar. Ol aşakdaky ýaly bolup geçýär:



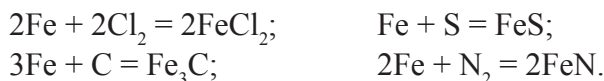
Demir gyzdyrylanda, köp metal däller bilen reagirleşýär. Meselem:



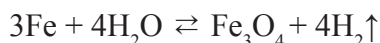
ýa-da FeO , Fe_2O_3 , ýagny demriň +2 we +3 okislenme derejeli birleşmesiniň garyndysy ýaly bolýar. Ony Fe_3O_4 metademir kislotasynyň (HFeO_2 -niň) demir duzy, demir ferriti $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ hökmünde garamak bolýar:



Beýleki metal däller bilen hem şu şertlerde demir täsirleşýär:



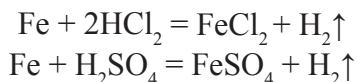
Gyp-gyzyl gyzardylyp, aşa gyzdyrylanda, demir suw bugy bilen hem täsirleşýär:



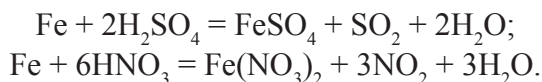
Çygly kislorodly howada ýa-da suwda demir ýuwaş-ýuwaşdan poslaýar:



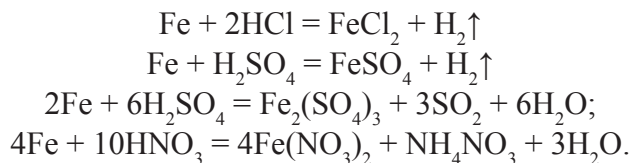
Demir kislotalarda erände, wodorod bölünip çykýar:



Adaty şertlerde (temperaturada) demir konsentrlenen kükürt we azot kislotalarynda passiwirleşýär, şonuň üçin hem, şol kislotalar demir gaplarda saklanylýar, çünki şonda ilki şu aşakdaky ýaly reaksiýa geçip, emele gelen duzlar, şol kislotalarda eremeýärler:



Duz, kükürt we azot kislotalarynda demir ereýär:



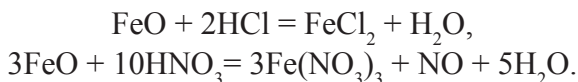
Demir passiw metallaryň duzlary bilen hem täsirleşip, olary gysyp çykarýar:



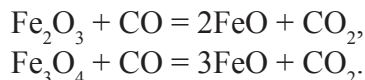
Belläp geçişimiz ýaly, demir iki sany +2 we +3 okislenme derejelerini ýüze çykarýar. +2 okislenme derejede: FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeCl_2 , FeS , FeSO_4 birleşmeleri;

+3 okislenme derejede Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ýaly birleşmeleri emele getirýär.

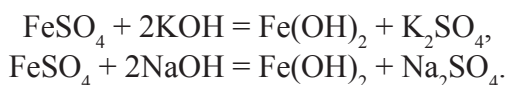
Demir (II) oksidi, tiz okislenýän we esas häsiýetli birleşmedir. FeO suw bilen täsirleşmeýär, aşgarda eremeýär, ýöne kislotalarda aňsat ereýär:



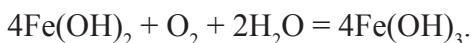
FeO aşakdaky ýaly, CO bilen gaýtarylyp hem alnyp bilner:



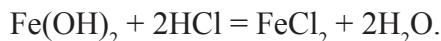
Demir (II) gidroksidi – $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ak reňkli ýeňil çökündi bolup, ony demir (II) duzlaryna aşgar täsir edip alyp bolýar:



Emma ol howada kislorod bilen çalt okislenip, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ geçýär:



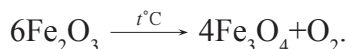
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ esas bolup, suwda eremese hem kislotalarda ereýär:



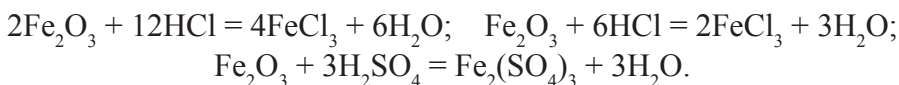
Demir (II) duzlarynyň aýyk ýaşyl reňki bolýar, ol gidratirleşen Fe^{2+} ionyň, ýagny $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -ionyň reňkidir. Onuň duzlary suwda az derejede bolsa-da, gidrolize sezewar bolýarlar.

Demir (II) duzlary gaýtaryjydyrlar. Olardan demir kuporosy $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ we demir dihloridi FeCl_2 has ähmiýetlidir. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mineral reňkleri öndürmekde, matalary boýamakda, mör-mojeklere garşy göreşmekde ulanylýar.

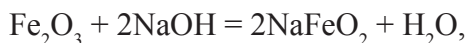
Demir (III) oksidi Fe_2O_3 garamtyl gyzyň-goňur reňkli külke, ýokary temperaturada köýüge – Fe_3O_4 öwrülýär.



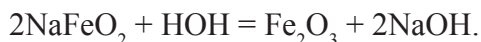
Ol gowşak amfoter häsiýete eýedir: kislotalarda aňsat eräp, duzlary



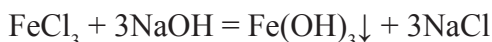
aşgarlar bilen gyzdarylyp eredilende bolsa, *ferritleri* emele getirýär:



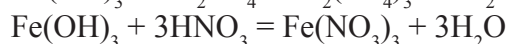
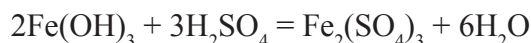
ýagny ýokardaky reaksiýada natriniň ferriti NaFeO_2 emele gelýär. Bu duzlar suwda doly gidrolizleşýärler:



Demir (III) gidroksidi Fe(OH)_3 gyzył-goňur reňkli çökündidir, ol demir (III) duzlaryna aşgar täsirleşdirilende emele gelýär:



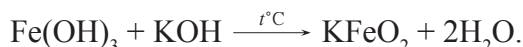
we gowşak amfoter häsiýetlidir. Fe(OH)_3 kislotalarda aňsat ereýär:



aşgarda bolsa, az ereýär. Erginde:



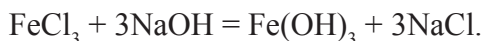
gidrokskompleks, gyzdyrylanda bolsa, ferrit emele getirýär:



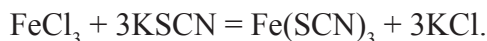
Demriň (III) duzlary güýçli gidrolizleşýär. Şonuň üçin olaryň suw erginleri güýçli turşy sreda eýedirler. Olar okslendirijilerdir:



Eger-de ergine aşgar goşulsa, goňur reňkli (Fe(OH)_3) çökündi çökýär:



Fe(III) birleşmelerini hil taýdan anyklamak üçin, tiosianat (rodanid) bilen hil reaksiýasyny geçirmeli, ýagny kaliý rodanidi KSCN täsirleşdirip, Fe^{3+} -ionyny beýleki Fe^{2+} -ionyndan tapawutlandyryp bolýar, çünki ol Fe(III) bilen garamtyl gyzył-gan reňkli demir (III) tiosianatyny (rodanidini) Fe(SCN)_3 berýär:



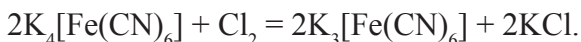
Sianidler bilen täsirleşdirip demir (II) sianidini almak mümkin:



Kaliý sianidiniň KCN artykmaç mukdarynda ol çökündi ereýär we kompleks birleşme bolan kaliý geksasianferrat (II) $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ emele gelýär:



Hloruň ýa-da bromuň täsiri astynda ol sary reňkli komplekse $K_3[Fe(CN)_6]$ öwürülýär:



Demriň duzlary dürli maksatlarda giňden ulanylýar. Olardan $FeCl_3$ koagulyýant hökmünde suw arassalamak üçin ulanylýar.

Kobalt. Ýönekeý madda görnüşinde kobalt – ýalpyldawuk, çalymtyl öwüşginli demre meňzeş, ýöne oňa garanda has gaty we döwülegen metaldyr. Şeýle hem ol magnit häsiýetlerine eýedir. Ol tebigatda arassa magdan görnüşinde seýrek, myşşak bilen bilelikde *kobalt şpeýsi* $CoAs_2$ we has giňden ýaýrany *kobaltin* (kobalt öwüşginini $CoAsS$) minerallary görnüşlerinde duş gelýär. Kobalt käbir mis, nikel, kümüş, demir, marganes we polimetalliki magdanlarda, janly we ösümlik organizmlerinde bardyr.

Kobalt, esasan, oda çydamly splawlary öndürmekde ulanylýar. Meselem, re-aktiw hereketlendirijileriň we gaz turbinalarynyň şaýlaryny ýasamakda ulanylýan *witallium* (65 % Co, 28 % Cr, 3 % Ni we 4 % Mo) splawy ýokary berkligini saklaýar we iş ýüzünde $800 \div 900^\circ C$ -a çenli gaz korroziýasyna sezewar bolmaýar. Onuň platinada pes durmaýan kislota çydamly splawlary hem bar. Kobaltyň *alniko* nusgawy görnüşli (meselem, 50 % Fe, 24 % Co, 14 % Ni, 9 % Al we 3 % Cu) splawy hemişelik magnitleri ýasamakda ulanylýar. Kesiji instrument ýasamakda wolframýň we titanyň kobalt bilen sementirlenen karbidlerinden ybarat bolan *aşagaty splawlar* diýlip atlandyrylýan splawlar wajyp ähmiýete eýedir. Olaryň arasynda düzüminde $40 \div 60\%$ Co, $20 \div 35\%$ Cr, $5 \div 20\%$ W we $1 \div 2\%$ C bolan gaty splawlar, *stellitler* hem bardyr. Kobalt keramika-metalliki gaty splawlaryň, *kermetleriň* düzümine hem girýär. Kobaltyň polada legirleýji goşundy hökmünde hem ähmiýeti uludyr. Kobaltyň ^{60}Co radioaktiw izotopy lukmançylykda (medisinada) γ -şöhlelenmesiniň çeşmesi hökmünde ulanylýar.

Kobalt, adatça, polimetalliki magdanlar gaýtadan işlenilende alynýar. Yzygider pirometallurgiki amallar, operasiýalar arkaly Co_3O_4 alnyp, soňra ol kömür, wodorod, kä halatlarda alýumotermiýa usulynda gaýtarylýar. Has arassa kobalt onuň käbir birleşmelerini elektrolitiki rafinirleme, şeýle hem, termiki dargatmak arkaly alynýar. Öndürilýän kobaltyň esasy bölegi splawlary almak üçin ulanylýar; ol metalliki detallary (şaýlary) elektrolitiki örtmekde peýdalanylýar.

Himiki işjeňligi boýunça kobalt demirden biraz pesrāk gelýär. Adaty şertlerde ol ýeterlik derejede durnuklydyr, meselem, kislorod tarapyndan diňe $300^\circ C$ -da okislenip başlaýar. Gyzdyrylanda, demir ýaly, ähli metal däller bilen diýen ýaly duza meňzeş ($CoHal_2$) birleşmelerden başlap, tä metalliki nusgawy görnüşli (Co_3C , Co_2B , Co_2N) birleşmelere çenli, şeýle hem (H, B, O bilen) gaty erginleri emele getirip, täsirleşýär. Kislotalara bolan gatnaşygy boýunça hem kobalt demre garanda biraz durnuklyrakdyr. Aşgarlar bilen iş ýüzünde täsirleşmeýär.

Kobalt elementi kobalt (II) oksidini CoO we kobalt (III) oksidini Co_2O_3 emele getirýär. Olara $\text{Co}(\text{OH})_2$ we $\text{Co}(\text{OH})_3$ gidrooksidleri degişlidirler.

$\text{Co}(\text{OH})_3$ kislorodly kislotalar bilen täsirleşende aşakdaky ýaly reaksiýa bolup geçýär:



Duz kislotasyndan ol hlory bölüp çykarýar:



Şeýlelikde, $\text{Co}(\text{III})$ has güýçli oksidlendirijilik häsiýete eýedir. Ol kompleks birleşmeleri emele getirýär: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Kobaltnyň koordinasiýa sany 6-a deňdir.

Nikel. Tebigatda nikel, adatça, möhüm polimetalliki çig mal bolup hyzmat edýän sulfidli mis-nikelli magdanlarynda bolýar, esasan, myşýak we kükürt birleşmeleri görnüşinde duş gelýär. Olardan *kupfernikel* NiAs , *myşýak-nikel* NiAsS we ş.m. minerallary mysal getirip bolar.

Nikel kümüş reňkli örän gaty magnit bilen dartylyan metaldyr. Ol korroziýa örän çydamlydyr.

Himiki işjeňligi boýunça demirden we kobaltdan biraz pes gelýär. Kislorod bilen 500°C -da täsirleşip başlaýar. Gyzdyrylan (aýratyn hem owradylan ýagdaýynda) galogenler, kükürt, selen, fosfor, myşýak, surma we beýlekiler bilen ýeňil okislenýär. Kislotalara we aşgarlara bolan gatnaşygy boýunça demir we kobalt ýaly özüni alyp barýar. Azot kislotasynda güýçli ereýär.

Nikel, esasan, mis-nikelli sulfidli magdanlardan alynýar. Nikeli magdanlardan bölüp çykarmak – çylşyrymly köp basgançakly prosesdir. Käbir pirometallurgiki operasiýalaryň netijesinde NiO alynýar. Erkin metal (köplenç, kömür bilen) gaýtarylyp alynýar. Nikel sulfat ergininde elektrolitiki rafinirleme arkaly arassalanylýar. Ugurdaşlykda anod şlamy emele gelýär, ondan çylşyrymly işlenme arkaly ondaky goşundy hökmünde bar bolan platina metallary, kümüş we altyn bölünip alynýar.

Nikeliň esasy möçberi demir, mis, sink we beýleki metallar bilen splawlary öndürmeklikde ulanylýar. Onuň polada goşulmagy poladyň süýgeşikligini we korroziýa bolan durnuklylygyny artdyrýar. Nikeliň oda çydamly splawlary häzirki zaman turbinalarynda we reaktiw hereketlendirijilerde ulanylýar, olarda temperatura $850 \div 900^\circ\text{C}$ -a ýetýär; şeýle ýokary temperaturalara demriň splawlary çydamaýarlar. Nikeliň oda çydamly wajyp splawlaryna *nimonik*, *inkonel*, *hastelloý* degişlidir. Bu splawlaryň düzümine 60%-den gowrak nikel, $15 \div 20\%$ hrom we beýleki metallar girýärler. Düzüminde berkidiji metal hökmünde nikel bolan metal-keramikada çydamly splawlar öndürilýär. Bu splawlar 1100°C -a çenli gyzdyrylma çydaýar. Elektrik gyzdyryjy gurluşlarda *nihrom* nusgawy görnüşli splawlar giňden ulanylýar; olaryň iň ýönekeýiniň düzüminde 80% Ni we 20% Cr bardyr.

Nikeliň magnit häsiýetli splawlarynda düzümi 78,5% Ni we 2,5% bolan *permalloy* aýratyn ähmiýete eýedir. Onuň örän ýokary başlangyç magnit syzyjylygy bolýar; bu bolsa, hatda gowşak meýdanda onuň magnitlenijiligini şertlendirýär. Nikeliň aýratyn häsiýetli splawlaryna monel-metal, nikelin, konstantin, inwar, platinit degişlidir. *Monel-metal* (nikeliň 30% misli splawy) himiki apparat gurluşygynda giňden ulanylýar, çünki mehaniki häsiýetleri boýunça nikelden öňe geçýär, korroziýa durnuklylygy boýunça bolsa, ondan pes durmaýar. *Nikelin* we *konstantin* hem nikeliň mis bilen splawdyr. Olar temperaturanyň üýtgemegi bilen üýtgemeyän diýen ýaly ýokary elektrik garşylyga eýe bolup, elektrik ölçeýji apparaturalarda ulanylýar. *Inwar* (36% nikeliň we 64% demriň splawy) iş ýüzünde 100°C-a çenli gyzdýrylanda hem giňemeyär we elektroradioteknikada we himiki maşyn gurluşykda peýdalanylýar. Nikeliň demir bilen splawy bolan platinitiň termiki giňelme koeffisiýenti aýnanyňky ýaly we metal kontaktlaryň uçlaryny aýna kebşirläp çatmak üçin ulanylýar.

Köp bolmadyk mukdarda nikel onuň bilen beýleki metallary örtmeklige harçlanýar. Uşak owradylan nikel himiki prosesleriň köpüsinde katalizator hökmünde ulanylýar. Arassa nikelden tejribe (laboratoriýa) gaplary ýasalýar.

Nikeliň birleşmeleri kobaltýň birleşmelerine meňzeş. Kobalt ýaly, ol nikel (II) oksidini NiO we nikel (III) oksidini Ni_2O_3 we olara degişli esaslary emele getirýär. Nikeliň duzlaryna aşgar täsir edende aýdyň-ýaşyl çökündi çökýär. Nikeliň duzlarynyň köpüsi ýaşyl reňklidir. Olardan iň köp ulanylýany $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{OH})_3$ gara-goňur reňke eýedir. $\text{Ni}(\text{II})$ köpsanly kompleks duzlary emele getirýär. Ni_2O_3 aşgarly kadmiý-nikel we demir-nikel akkumulýatorlary ýasamakda giňden ulanylýar.

Nikel metaly bilen beýleki metallaryň üstüni korroziýa garşy örtýärler. Bu hadysa *nikelleme* diýilýär. Ol galwanostegiýa usuly arkaly ýerine ýetirilýär.

§ 11.11.2.2. Platina metallary

Belläp geçişimiz ýaly, bu topara ruteniý, rodiý, palladiý, osmiý, iridiý we platina elementleri girýärler. Tebigatda olar diňe erkin halynda duş gelýärler. Olaryň himiki işjeňligi pes we himiki täsire juda durnuklydyrlar. Käbiri diňe adaty kislotalarda däl, eýsem, patyşa aragynde ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) hem eremeýär. Olar ýokary temperaturada hem himiki taýdan örän durnukly. Şonuň üçin platinadan tejribe (laboratoriýa) gap-gaçlary, tigeller, okarajyklary we ş.m. ýasalýar. Platina, köplenç, +2 we +4 okislenme derejelerini ýüze çykarýar. Patyşa aragynda altyna garanda kyn ereýär. Ol kompleks birleşmelerini emele getirýär: $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$.

Himiýa senagatynda platina apparaturalaryň korroziýa durnukly detallary ýasalýar. Platina anodlary käbir elektrohimiýa önümçiliklerde peýdalanylýar. Katalizator hökmünde ol himiýa senagatynda, aýratyn hem okislenme-gaýtarylma reaksiýalaryny geçirmekde giňden ulanylýar. Häzirki döwürde platina katalizatorlary kükürt we azot kislotalarynyň önümçiliginde, wodorody kislorodyň goşundylaryndan arassalamakda we käbir beýleki proseslerde peýdalanylýar. Platinadan elektrik peçleriň gyzdýryjy elementleri we temperatura ölçeyän abzallar (garşylyk termometrleri we termojübütler) ýasalýar. Ýokary dispers ýagdaýynda platina wodorodyň we kislorodyň köp mukdaryny eredýär. Platinanyň wodorod elektrodyny ýasamakda ulanylmagy onuň wodorody eredig bilijilik ukybyna esaslanýar.

Palladiý bolsa has ýeňil we ýumşak metal. Ol köp mukdarda wodorody siňdirip bilýär (1 göwrümi wodorodyň 900 göwrümini siňdirýär). Ol hem platina ýaly has himiki taýdan agressiw sredalarda, katalizatorlar hökmünde ulanylýar. Ol +2 we +4 okislenme derejesine eýedir.

Iridiý örän ýokary eremek temperaturasy we himiki durnuklylygy bilen platinadan hem tapawutlanýar. Olardan has jogapkärli ylmy abzallar ýasaýarlar.

§ 11.12. Metal däller we olaryň birleşmeleri

Metal däller metallara garanda az sanly bolup, olar uly we kiçi döwürleriň (periodlaryň) ahyrynda ýerleşýärler. Aslynda, periodiki tablisada bordan astata çenli diagonal çyzyk geçirilse, onda onuň ýokarky bölegi metal däl elementler bolup durýar. Şeýlelikde, olara III-A toparda bor B; IV-A toparda uglerod C, kremniý Si; V-A toparda azot N, fosfor P; VI-A kükürt S, selen Se, tellur Te; VII-A wodorod H, ftor F, hlor Cl, brom Br, ýod I, astat At we VIII-A geliý He, neon, Ar argon, kripton Kr, ksenon Xe hem-de radon Rn degişlidir. Olaryň hemmesinde atomlardaky elektron gatlary urlup gutarmaga ýakyndyr. Şonuň üçin olaryň radiuslary kiçi bolup ionlaşmak energiýasy köpdür hem-de elektrona ýakynlygy uludyr. Bir toparyň içinde radiusy ýokardan aşak ulalyp, elektrona ýakynlygy bolsa azalýar. Belläp geçişimiz ýaly, bularyň içinde in metal dällik häsiýeti okislendirijilik häsiýeti güýçlüsi ftordyr. Umuman, metal dällere S elementlerden diňe wodorod H we geliý He, galan metal dälleriň hemmesi *p*-elementlere degişlidir.

Şu hatar boýunça F, O, Cl, S, C, P, H, Si olaryň elektrony birleşdirip bilijiligi, elektrootrisatelligi azalýar.

Kadaly şertlerde wodorod, ftor, hlor, kislorod, azot – gaz, brom – suwuk, kükürt, uglerod, ýod, fosfor gaty maddadyr. Metal dälleriň hemmesi togy, ýylylygy ýaramaz geçirýär we port bolýarlar. Olaryň köpüsi suwda ýaramaz eräp, organiki eredijilerde gowy ereýärler. Olar dürli reňkli bolýarlar.

Metalldäler himiki reaksiýalarda elektron birleşdirip we birleşýän elektronyň sany we ýüze çykyan otrisatel okisleniş derejesi $8-n$ bilen (bu ýerde n – toparyň belgisi) kesgitlemek bolýar.

Şonuň üçin hem, olaryň wodorodyny birleşmeleri H_4E -den HE -e çenli bolýar. Meselem, H_4B , H_3N , H_2S , HF we ş.m. Metallar bilen birleşenlerinde, köplenç, ion baglanyşykly birleşmeleri emele getirýärler (KF , $NaCl$, MgO , Na_2S). Metaldäler özara birleşende, köplenç, kowalent baglanyşykly birleşmeleri emele getirýärler. Meselem, H_2O , NH_3 polýar kowalent, CH_4 kowalent polýarsyz baglanyşyk emele getirýärler. Bu elementleriň molekulalary iki atomly bolýarlar (H_2 , Br_2 , Cl_2 , I_2 we ş.m.). Diňe inert («asyly») gazlaryň molekulasy bir atomlydyr. Gaty görnüşdäkiler kristallik hem bolýarlar (ýod). Olar tebigatda erkin (azot, kislorod we ş.m.) we birleşmeler görnüşinde duş gelyär. Olaryň alnyşlary hem dürli-dürlüdür. Olaryň himiki häsiýetine, tebigy birleşmelerine we alnyşlaryna olaryň özlerini aýratyn sere-denimizde durup geçipdik.

§ 11.13. Wodorod

Wodorod periodik sistemada birinji tertip nomerli elementdir. Ol 1766-njy ýylda G. Kawendiş (Angliýa) tarapyndan açylýar. Onuň himiki belgisi H , tertip belgisi 1, elektron konfigurasiýasy $1s^1$ atom agramy 1,0078. Wodorodyň üç sany izotopy bardyr: protiý (1_1H), deýteriý D (2_1H) we tritiý T (3_1H). Wodorodyň (H) atom ýadrosynda bir proton bardyr. Deýteriniň we tritiniň ýadrolarynda protondan başga-da, degişlilikde, 1 we 2 neýtron bardyr.

Protiý we deýteriý stabil izotoplar, tritiý bolsa radioaktiw (ýarym öwrülişme periody $T_{1/2} = 12,5$ ýyl). Tebigy birleşmelerde protiý bilen deýteriniň, gatnaşygy 6 800 : 1 (atom sany boýunça tritiý tebigatda juda az mukdardadyr).

Wodorodyň ýeke-täk elektron gatlagynda bir elektron bolup, ol ony berip, gaýtaryjy hökmünde, metal ýaly, +1 okislenme derejesini ýa-da şol $1s$ gatlagy doldurmaklyga ýetmeýän bir elektrony alyp (ýagny $1s^2$ bolar ýaly) okislendiriji, metal däl ýaly, –1 okislenme derejelerini görkezip bilýär. Şonuň üçin hem, aşgar metallaryna hem-de galogenlere meňzeş himiki häsiýetlere eýedir. Şeýle bolansoň, ol periodiki sistemada bir walentli elektronly element hökmünde ony IA toparda hem-de gutarnykly elektron gatlagy dolmaga (galogenler ýaly) bir elektron ýetmeýän element hökmünde VII-A toparda ýerleşdirilýär. Ýönekeý madda hökmünde wodorodyň molekulasy (H_2) iki atomdan ybarat bolup, H_2 yssyz, reňksiz gazdyr. Ol iň kiçi we ýeňil element bolany üçin, aňsat metallarda diffuziýa geçýär. Ony has hem platina metallary aňsat siňdirýär, ýagny wodorod olarda gowy ereýär. Ol suwuň organiki birleşmeleriň düzüminde bardyr. Ol kosmosda we Günüň düzüminde erkin halda

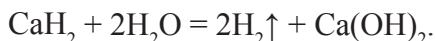
bolup, onuň massasynyň ýarysyny tutýar, köp ýyldyzlaryň düzümine girýär. Kosmosda iň köp ýaýran elementdir. Ýerde H_2 erkin halda seýrek, köplenç, birleşmeleri görnüşinde duş gelýär. Ol tebigatda birleşmeler görnüşinde suwuň, ösümlikleriň, janly-jandarlaryň, nebitiň, kömrüň, tebigy gazlaryň, minerallaryň düzümine girýär.

Senagatda wodorod, esasan, tebigy gazdan alynýar. Ondaky metan suw hem-de kislorod bilen garyşdyrylýar. Şol garyndyny $800 \div 900^\circ C$ -da katalizatoryň gatnaşmagynda gyzdyrylýar. Şonda şu aşakdaky reaksiýa bolup geçýär:

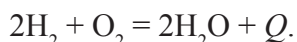


Alnan wodorod bölünip çykarylýar, arassalanylýar we ulanylýar. Tejribe (laboratoriýa) şertlerinde wodorod elektroliz arkaly $NaCl$, $NaOH$, KOH erginlerinden alynýar. Wodorod $-240^\circ C$ temperaturada suwuklanýar we $-252,8^\circ C$ -da bolsa suwuk wodorod gaýnaýar.

Wodorodyň metallar bilen birleşmelerine *gidridler* diýilýär. Aşgar we aşgarýer metallarynyň gidridleri duzlardyr, sebäbi olarda ion baglanyşygy bar. Olar durnuksyzdyr şeýle-de, suw täsirleşende wodorod we esas emele gelmegi bilen dargaýar:

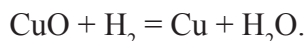


Wodorod kislorodda ýanýar we suw emele getirýär:

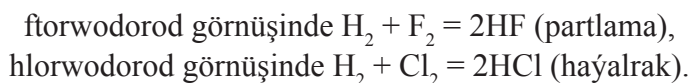


Wodorodyň 2 göwrümi, kislorodyň hem 1 göwrümi bolan garyndysy ýakylan-da güýçli partlama emele gelýär. Şonuň üçin bu garynda *gümmürdeýji gaz* diýilýär. Wodorod ýalnynyň temperaturasy $2800^\circ C$ -a ýetýär. Şonuň üçin hem, ony eremesi kyn metallary kesmekde we kebşirlemekde ulanýarlar.

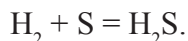
Ýokary temperaturada wodorod köp birleşmelerden kislorody alyp bilýär:



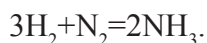
Şonuň üçin metallurgiýada wodorodyň kömegi bilen şu täsirleşme boýunça reňkli metallar olaryň oksidlerinden çykarylýp alynýar. Ol galogenler bilen birleşip, galogenwodorod birleşmelerini we kislotalaryny emele getirýär. Meselem:



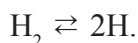
Kükürt bilen ol diňe gyzdyrylanda täsirleşýär:



Azot bilen bolsa, ol diňe gyzdyrylanda we ýokary basyşda hem-de demir katalizatoryň gatnaşmagynda birleşýär we ammiak emele getirýär:

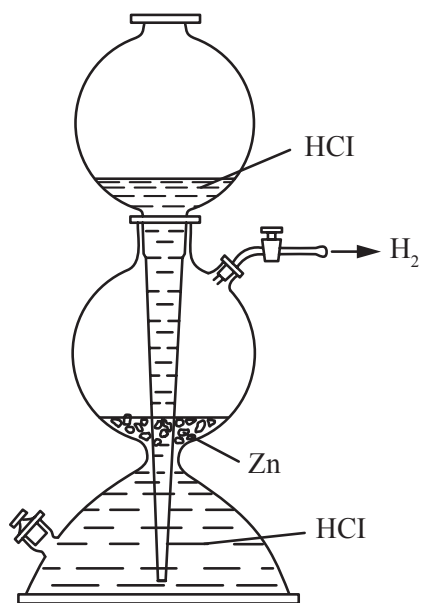
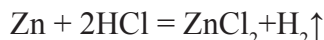


Bu usulyň üsti bilen azot kislotasyny we azot dökünlerini öndürmekde giňden ulanylýan ammiak alynýar. Atomar wodorod (H) molekulýar wodoroda (H₂) görä has işjeňdir. Ýokary temperaturada wodorodyň molekulasy atomlara dargaýar:



Tejribehana şertlerinde wodorody aşakdaky usullar arkaly alyp bolýar:

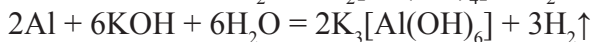
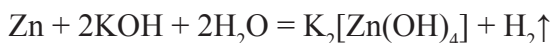
1. Işjeň metallaryň (köplenç, sinkiň) duz we gowşadylan kükürt kislotasyna täsirleşmegi arkaly:



11.11-nji surat. Kipp abzaly

Bu täsirleşme Kipp abzalynda amala aşyrylýar (11.11-nji surat). Kran açylanda kislota bilen Zn täsirleşip, H₂ emele gelýär we ol turbajykdan çykýar. Turbajygyň krany ýapylanda ortadaky şardan kislota aşak düşýär we täsirleşme togtaýar, ýagny H₂ emele gelmeýär.

2. Amfoter metallaryň aşgarlar bilen täsirleşmesi:

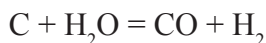


3. Suwuň elektrolizi arkaly:

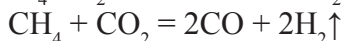
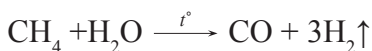


Senagatda wodorody ýokarda agzalan usuldan başga-da, birnäçe ýollar bilen almak bolýar:

1. Gazogenerator abzallarynda gyzdyrylan kömre suw täsir etdirmek arkaly:



2. Metany suw bugy, kömürturşy gazy ýa-da olaryň garyndysy bilen konwersiýa etmek arkaly:



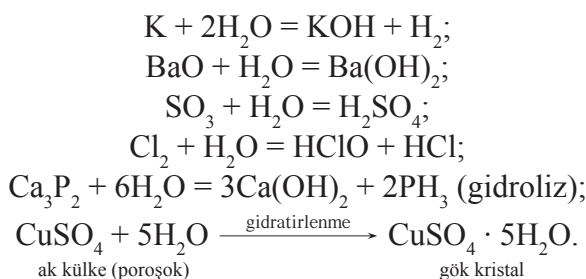
Bu hadysalar 1000 °C töweregi temperaturada nikel katalizatorynyň gatnaşmagynda amala aşyrylýar.

3. Aşgar metallaryň suw erginleri elektroliz edilende kömekçi önüm hökmünde emele gelýär.

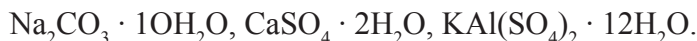
4. Koks gazyndan hem wodorod alynýar.

Wodorodyň iň gymmatly önümi suwdur H_2O . Suw tebigatda iň köp ýaýran maddadyr. Ýeriň 3/4 bölegi, suw örtügidir. Toprakda, islendik diri organizmiň düzüminde köp mukdarda suw saklaýar. Ol halk hojalygynda ulanylýan maddalaryň arasynda birinji orny eýeleýär.

Suw himiki tarapdan hem işjeň maddadyr. Ol köp we ýönekeý we çylşyrymly maddalar bilen täsirleşýär ýa-da olaryň düzümine siňýär.



Şonuň üçin aşakda getirilen kristallogidratlar ýaly hem bolýar:



1932-nji ýylda adaty suwy uzak wagtlap elektroliz edip, dykzlygy $1,0 \text{ g/sm}^3$ bolan adaty suwdan dykzlygy $1,1056 \text{ g/sm}^3$ «agyr suw» diýilýän D_2O (deýteriý iki O) alyndy. Onuň birnäçe häsiýeti, adaty suwdan tapawutly (tablisa seret). D_2O adaty H_2O -dan passiwräkdir.

Görkezijiler	H_2O	D_2O
Gaýnama temperaturasy, °C	100	101,4
Doňma temperaturasy, °C	0	3,82
Dykzlygy, g/sm^3	1,0000	1,1056

Wodorod organiki maddalary öndürmekde has hem köp ulanylýar. Ol metanol, aldegidler, doýgun uglewodorodlar öndürmekde we beýleki maksatlarda giňden ulanylýar. Wodorody ýokary basyşda ýörite ballonlarda transportirleýärler (daşýarlar) we ulanýarlar. Wodorodyň uglerod bilen birleşmeleri himiýanyň iň uly bölekleriniň biri bolan organiki himiýany emele getirýär.



XII bap. ORGANIKI HIMIÝANYŇ ESASLARY

Bilşimiz ýaly, tebigaty ýagny materiýany düzýän ähli maddalar iki sany uly bölekden durýarlar:

- a) mineral ýa-da organiki däl maddalar;
- b) organiki maddalar.

Biz siziň bilen şundan öňdäki baplarda elementleriň himiýasy, birleşmeleri bilen tanyşdyk. Şolaryň hemmesine organiki däl ýa-da mineral maddalaryň himiýasy diýilýär. Olar, esasan, jansyz maddalardyr we tebigatda gaz şekilli, suwuk halda, gaty maddalar görnüşinde Ýeriň ähli düzümini, howany hem-de beýleki maddalary emele getirýärler. Emma tebigatda janly, ýagny ösüşe ukyply maddalar ýa-da organizmler hem köpdür: ösümlükler, haýwanat dünýäsi, adam we janly jandarlaryň organizmleri. Bularyň himiki düzümi, esasan, uglerodyň birleşmelerinden ybaratdyr. Şonuň üçin uglerodyň wodorod we beýleki elementler bilen emele getirýän himiýasyna organiki himiýa diýilýär.

Organiki himiýa uglerodyň *organiki maddalar* diýlip atlandyrylýan birleşmelerini, *uglewodorodlary* we olaryň önümlerini öwrenýär. Bu önümleriň düzümine periodiki sistemanyň elementleriniň ählisi diýen ýaly girip bilýär. Şunuň bilen baglylykda organiki himiýa *uglerodyň birleşmeleriniň himiýasy* hem diýilýär.

Şeýle hem organiki birleşmelere tebigy gaz, nebit we beýlekiler ýaly gazylyp alýnýan maddalar hem degişlidir.

Organiki himiýanyň özbaşdak ylmy ders bolup bölünip aýrylmagy uglerodyň birleşmeleriniň köpsanlydygy we köpdürliligi, olaryň beýleki elementleriň birleşmelerinden tapawutlylykda ýörite spesifik häsiýetleriniň bardygy hem-de galyberse-de, adamzadyň durmuşyndaky ägirt uly ähmiýeti bilen şertlendirilýär.

Häzirki döwürde birnäçe million organiki birleşmeleriň bardygy bellidir. Şol bir wagtda, organiki däl maddalaryň sany onlarça münlere ýetýär.

Organiki birleşmeleriň öwrülişikleri himiýanyň umumy kanunlaryna, şeýle hem diňe organiki birleşmelere mahsus bolan kanunalaýyklyklar tarapyndan dolandyrylýarlar. Adatça, organiki birleşmeleriň durnuklylygy organiki däl maddalara garanda pes gelýär, ýeňillik bilen okislenýärler (ýanýarlar), olaryň aglaba köpüsiniň atomlarynyň arasynda kowalent baglanyşygy bardyr.

Organiki himiýanyň ylmlaryň arasyndaky aýratyn orny organiki däl himiýa garanda has ýokary derejede gurnalan materiýa bilen iş salyşýandygy we biologiýa bilen jebis aragatnaşygynyň bardygy bilen baglanyşyklydyr.

§ 12.1. Organiki birleşmeleriň umumy häsiýetnamasy

Uglerodyň birleşmeleri (käbir has sadalaryndan başgalary) irki döwürlerden bäri organiki birleşmeler diýen at bilen bellidirler, çünki olar tebigatda diňe janly jandarlaryň organizmlerinde we ösümlüklerde duş gelýär, janly organizmlerde bolup geçýän proseslere gatnaşýarlar, olaryň bölüp çykarýan ýa-da organizmler darganda emele gelýän maddalaryň düzümine girýärler. Organiki birleşmelerden tapawutlylykda, «jansyz» tebigatda duş gelýän çäge, toýun, dürli minerallar, suw, uglerodyň oksidleri, kömür kislotasy, onuň duzlary we beýlekiler ýaly maddalar *organiki däl* ýa-da *mineral maddalar* diýen ada eýedirler.

Maddalaryň organiki we organiki däl görnüşlere bölünmegi üýtgeşik täsin häsiýetli organiki birleşmeleriň özboluşlylygy netijesinde ýüze çykýar. Köp wagtyň dowamynda himikleriň arasynda organizmlerde emele gelýän, düzüminde uglerod saklaýan organiki birleşmeler diňe tebigatdan alynýar we emeli usulda alnyp bilinmez diýen düşüňje (Witalizm taglymaty) agalyk edipdir.

Emma eýýäm XIX asyrdä käbir organiki maddalary – uksus kislotasy, mal ýaglary, karbamid – moçewina we beýlekiler sintetik ýol bilen alynýar. Şondan soňra organiki himiýa biçak çalt ösüp başlaýar we häzirki wagta çenli ýüz-münlerçe maddalar emeli alynýar. Indi, bu himiýa organiki däl himiýadan görnüşi boýunça has uly hasaplanylýar.

Häzirki döwürde organiki birleşmeleriň sinteziniň ösmegi bilen olaryň we organiki däl maddalaryň arasyndaky serhet ýitdi, ýöne «organiki birleşme» diýen at saklanyp galdy. Uglerodyň häzirki döwürde belli bolan emeli usulda sintezlenip alnan birleşmeleriniň aglabasy hatda tebigatda hem duş gelmeýär.

§ 12.1.1. Organiki birleşmeleriň tapawutlylykly aýratynlyklary

Tebigy organiki birleşmeleriň sanynyň köplüğine garamazdan, olar, adatça, köpsanly bolmadyk elementlerden durýarlar; olaryň düzümine ugleroddan başga, elmydama diýen ýaly, wodorod, köplenç, kislorod we azot, kä halatlarda kükürt we fosfor girýärler. Bu elementler *organogenler* (ýagny organiki molekulalary döredýän elementler)* diýlip at berildi.

* Himiýanyň ösmegi bilen düzüminde beýleki elementleriň köpüsi bolan organiki birleşmeler hem sintez arkaly alyndy. Düzüminde uglerod bilen gönüden-göni baglanyşygy bolan metallar (Li, Na, K, Mg, Zn, Hg, Al, Sn, Pb we beýl.) we käbir metal däller (meselem, Si, As) bolan birleşmeler *elementorganiki birleşmeler* diýlip atlandyryldy.

Organiki birleşmeleriň arasynda *izomeriýa hadysasy* giňden ýaýrandyr. Uglerodnyň hil we mukdar taýdan birmeňzeş düzümi bolan hem-de molekulýar massalary özara deň, ýöne biri-birlerinden fiziki, köp halatlarda bolsa, himiki häsiýetleri boýunça düýpgöter tapawutlanýan birleşmeler ummasyz köp duş gelýärler. Meselem, düzümi C_2H_6O we deňişlilikde, molekulýar massalary 46,07 bolan iki sany dürli izomer organiki birleşme bar: olaryň biri etil spirti – $78,4^{\circ}C$ -da gaýnaýan, suw bilen islendik gatnaşykda garyşýan suwuklyk, beýlekisi dimetil efiri – suwda eremeýär diýen ýaly, himiki häsiýetleri boýunça etil spirtinden düýpgöter tapawutlanýan gaz görnüşli maddadyr.

Izomeriýa hadysasy, hususan-da, organiki birleşmeleriň köpdürlüliginini şertlendirýär.

Mineral maddalardan tapawutlylykda organiki maddalar gyzdyrylanda özboluşlylyklary bilen tapawutlanýarlar. Olaryň gaýnama temperaturalary $350 \div 400^{\circ}C$ -dan geçmeýär, köpüsi bolsa, $200 \div 100^{\circ}C$ -dan aşakda ereýär. Howasyz gyzdyrylanda organiki maddalar çuňňur üýtgemelere sezewar bolup bilýärler, netijede, düýbünden başga häsiýetlere eýe bolan täze maddalar emele gelýärler ýa-da ($400 \div 600^{\circ}C$ -da) doly dargaýarlar we kömre öwrülýärler. Eger-de olaryň gyzdyrylmagy howanyň kislorodynyň ýa-da beýleki okislendirijileriň gatnaşmagynda alnyp barylýsa, onda, adatça, organiki maddalar doly ýanýarlar*. Şunlukda, olaryň düzümine girýän uglerod, wodorod tutuşlygyna uglerod dioksidine we suwa öwrülýärler, azot adatça, erkin ýagdaýda bölünip çykýar.

Organiki birleşmeleriň ähli himiki häsiýetlerine öz täsirini ýetirýän wajyp aýratynlyklarynyň biri, olaryň molekulalaryndaky atomlaryň arasyndaky baglanyşyklaryň tebigatydyr. Bu baglanyşyklaryň aglabasy kowalent häsiýeti aýdyň ýüze çykarýarlar. Şonuň üçin hem, organiki maddalaryň köpüsi elektrolit dälidirler, erginlerde ionlara dargamaýarlar we deňeşdirilende, haýal özaratäsirleşýärler. Şonuň üçin hem, organiki himiýada dürli katalizatorlaryň ulanylmagynyň ähmiýeti ägirt uludyr.

Galyberse-de, organiki birleşmeleriň ägirt uly ähmiýetiniň bardygyny ýene-de bir gezek belläp geçmelidir. Olaryň aglabasy janly organizmlerde bolup geýýän prosesleriň gönüden-göni görerijileri, gatnaşyjylary ýa-da önümleri fermentler, enzimler, gormonlar, vitaminler we beýlekiler ýaly bu prosesleriň biologiki katalizatorlary, inisiatorlary hem-de sazlaýjylary (regulýatorlary) bolup hyzmat edýärler.

* Okislendirijileriň we ýokary temperaturalaryň täsirine örän ýokary durnuklylygy bilen tapawutlanýan, gymmatbaha organiki maddalar, meselem, perftoruglerodlar (perftorparafinler ýa-da perftoralkanlar), ftoroplast hem-de beýlekiler diňe sintetiki usulda alyndy.

§ 12.1.2. Organiki birleşmeleriň himiki gurluşynyň nazaryýeti

Organiki birleşmeleriň himiki tebigaty, olary organiki däl maddalardan tapawutlandyryan häsiýetleri, şeýle hem olaryň köpdürlüligi 1861-nji ýylda A. M. Butlerowyň himiki gurluş nazaryýetinde öz düşündirişini tapdy.

Organiki birleşmeleriň häzirki zaman gurluş nazaryýeti aşakdaky esasy düzgünlere daýanýar:

1. Organiki birleşmeleriň molekulalarynda atomlaryň baglanyşyklarynyň gurluşy diýlip atlandyrylýan kesgitli tertibi bardyr.

2. Birleşmeleriň himiki häsiýetleri onuň molekulalarynyň düzümi we gurluşy arkaly kesgitlenilýär.

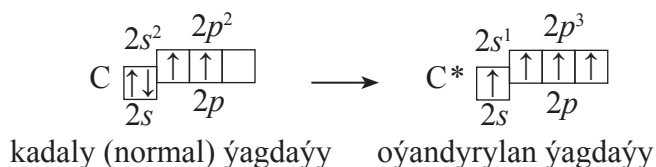
3. Maddanyň şol bir düzümindäki we molekulýar massalaryň deň bolmagyndaky gurluşynyň tapawutlanmagy izomeriýa hadysasyny şertlendirýär.

4. Käbir aýratyn alnan reaksiýalarda molekula tutuşlygyna däl-de, eýsem, onuň diňe käbir böleginiň üýtgeýändigini sebäpli, birleşmeleriň himiki öwrülişikleriniň önümlerini öwrenip, olaryň gurluşyny anyklamak bolýar.

5. Molekulanyň düzümine girýän atomlaryň himiki tebigaty (ýagny reaksiýa girip bilijilik ukyby) olaryň berlen molekulada haýsy atomlar bilen baglanyşandyklaryna baglylykda üýtgeýär. Maddanyň himiki tebigatynyň şeýle üýtgemegi, esasan, gönüden-göni baglanyşan atomlaryň özaratäsiri arkaly şertlendirilýär. Gönüden-göni baglanyşmadyk atomlaryň özaratäsiri, adatça, has gowşak ýüze çykarylýar.

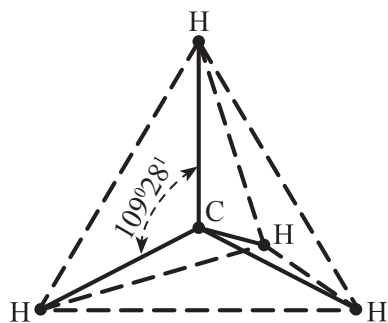
1. Organiki birleşmeleriň ähli aýratynlyklary ilkinji nobatda uglerod elementiň häsiýetleri bilen kesgitlenilýär.

Uglerod atomynyň daşky elektron gatlagynyň gurluşy aşakdaky çyzgylar arkaly görkezilse bolar:

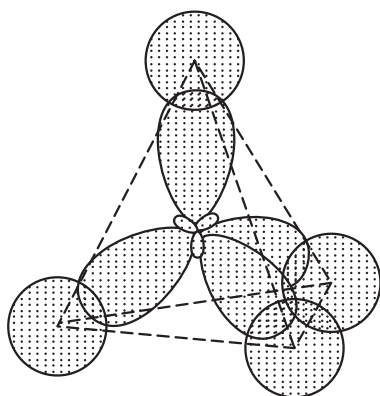


Oýandyrylan C* uglerod atomy dört sany kowalent baglanyşygy emele getirmäge gatnaşyp bilýär.

Metandaky (we şoňa meňzeş birleşmelerdäki) uglerodyň dört kowalent baglanyşyklarynyň hemmesi deň bahaly we giňişlikde simmetriki ýagdaýda ugrukdyrylýarlar. Uglerod atomy tetraedriň (dogry dörtgyraňly piramidanyň) merkezinde ýerleşýän ýaly, onuň bilen birleşen dört sany atom (metanda – dört sany wodorod atomy) bolsa, şol tetraedriň depelerinde ýerleşen ýaly bolýar (12.1-nji surat).



12.1-nji surat. Metanyň molekulasyň tetraedriki modeli

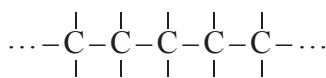


12.2-nji surat. Metanyň molekulasynda σ -baglanyşyklaryň emele gelşiniň çyzgysy

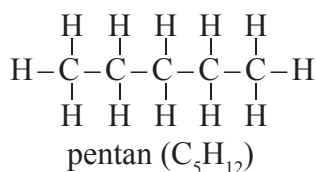
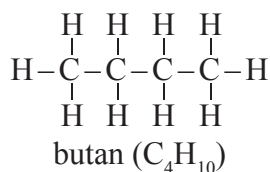
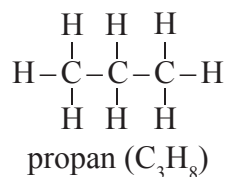
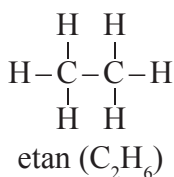
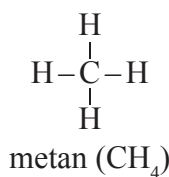
Baglanyşyklaryň islendik jübütiniň ugurlarynyň arasyndaky burçlary (uglerodyň walent burçlary) birmeňzeşdirler we $109^{\circ}28'$ -a deňdirler.

Bu ýagdaý uglerod atomynyň bir s - we üç sany p -orbitallaryndan sp^3 -gibridleşmegiň netijesinde, giňişlikde simmetriki ýerleşen hem-de tetraedriň depelerine ugrukdyrylan dört sany gibril sp^3 -orbitaly emele getirip, beýleki dört atom bilen kowalent baglanyşygy (σ -baglanyşyklary) döredýändigini düşündirilýär (12.2-nji surat).

2. Uglerodyň organiki birleşmeleriň köpdürlüligini şertlendirýän üýtgeşik-täsin häsiýeti – onuň atomlaryny biri-birleri bilen berk kowalent baglanyşyklary arkaly birigip, iş ýüzünde çäklenilmedik uzynlykda uglerod zynjyryny emele getirip bilijilik ukybydyr.



Uglerod atomlarynyň özara birikmegine harçlanmadyk walentlikleri beýleki atomlaryň ýa-da toparlaryň (uglewodorodlarda – wodorod atomlarynyň) birikmegi üçin ulanylýar. Meselem,



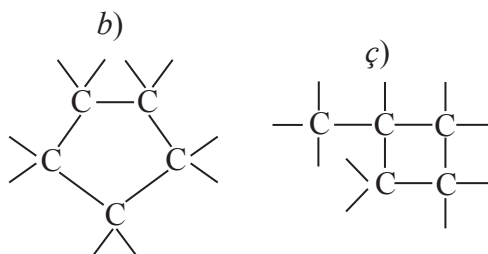
Zynjyrdaky ýüz we ondan hem köp uglerod atomyny saklaýan birleşmeleriň bardygyny belli boldy.

Şeýlelikde, organiki maddalaryň ägirt uly köpdürlüliginde her bir indiki agzasy – CH_2 – (metilen) toparyna tapawutlanýan *birnuszgawy görnüşli birleşmeleriň hatarlary* bölünip çykarylyp bilner. Şeýle hatara *gomologiki hatar* diýilýär, olaryň agzalary biri-birlerine gomologlar hökmünde gatnaşýarlar. Şeýle hatarlaryň bolmagyna bolsa, *gomologiýa hadysasy* diýilýär.

Diýmek, uglewodorodlar bolan metan, etan, propan, butan, pentan we ş.m. şol bir *predel* ýa-da *doýgun uglewodorodlaryň (alkanlaryň)*, şeýle-de, ilkinji wekili boýunça, *metanyň hatary* diýlip atlandyrylýan hatarlaryň gomologlarydyrlar.

Uglerodyň baglanyşyklarynyň tetraedriki ugrukdyrylandygy sebäpli, onuň zynjyryndaky atomlar göni çyzyk boýunça däl-de, eýsem, egrem-bugram görnüşde ýerleşýärler, üstesine-de, atomlaryň baglanyşygyň okunyň daşynda aýlanmagynyň mümkinliginiň hasabyna zynjyr giňişlikde dürli görnüşlere – formalara (*konformasiýalara*) eýe bolup bilýär:

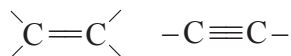
Zynjyrlaryň şeýle gurluşlary uglerodyň zynjyrynyň uçlaryndaky ýa-da ýanaşyk däl atomlaryna biri-birlerine golaýlaşmaga mümkinçilik berýär; bu atomlaryň baglanyşyklaryň ýüze çykmagy netijesinde uglerod zynjyrlary halkalara (sikllere) öwürlip bilerler, meselem:



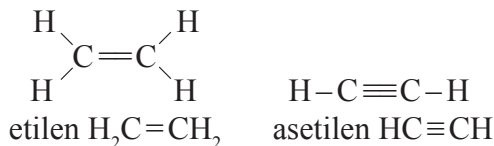
Şeýlelikde, organiki birleşmeleriň köpdürlüligi molekuladaky uglerod atomlarynyň sanynyň birmeňzeş bolmagynda uglerod atomlarynyň açyk, ýapyk zynjyryly birleşmeleriň, şeýle hem molekulalarynda sikller bolan maddalaryň (*sikliki birleşmeleriň*) bolmagynyň mümkindigi bilen kesgitlenilýär.

3. Uglerod atomlarynyň arasyndaky umumylaşdyrylan elektronlaryň bir jübüti tarapyndan emele getirilen kowalent baglanyşyklara *ýönekey* (ýa-da *ordinar*) *baglanyşyklar* diýilýär.

Uglerod atomlarynyň arasyndaky baglanyşyk elektronlaryň diňe bir umumy jübütleri bilen däl-de, eýsem, iki ýa-da üç umumy jübütleri arkaly amala aşyrylyp bilner. Şunlukda, *ikileýin* we *üçleýin* baglanyşykly zynjyrlar emele gelýärler; bu baglanyşyklar aşakdaky ýaly şekillendirilip bolar:

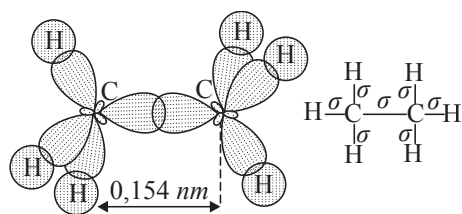


Düzüminde ikileýin we üçleýin baglanyşyklary saklaýan iň ýönekeý birleşmeler – uglewodorodlar, degişlilikde, etilen we asetilendir:

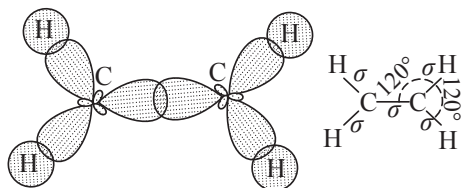


Ikileýin we üçleýin baglanyşyklary uglewodorodlara predel däl ýa-da *doýgun däl uglewodorodlar* diýilýär. Etilen bilen asetilen bu iki gomologiki hataryň, etilen uglewodorodlarynyň (alkenleriň) we asetilen uglewodorodlarynyň (alkinleriň) ilkinji wekilleridirler.

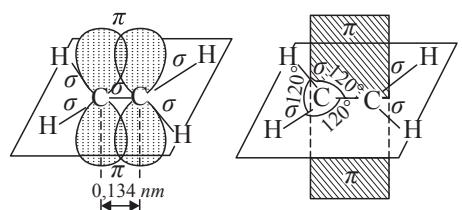
Atomlaryň merkezlerini birikdirýän göni çyzyk (baglanyşygyň oky) boýunça iki sany sp^3 -gibridleşen elektron bulutlaryň (orbitallaryň) özara örtülmeği ne-



12.3-nji surat. Etanyň molekulasynda σ -baglanyşyklaryň emele gelşiniň çyzygysy



12.4-nji surat. Etileniň molekulasynda σ -baglanyşyklaryň emele gelşiniň çyzygysy



12.5-nji surat. Etileniň molekulasynda π -baglanyşyklaryň emele gelşiniň çyzygysy

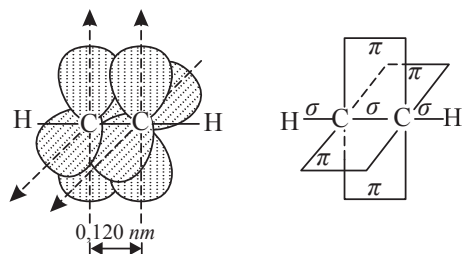
tijesinde emele gelen ýönekeý C-C (ýa-da C:C), meselem, etandaky ýaly baglanyşyk (12.3-nji surat) σ -baglanyşykdyr. Etanda C-H baglanyşyklar bilen bilelikde, jemi ýedi sany σ -baglanyşyk bardyr.

Ikileýin we üçleýin uglerod-uglerod baglanyşyklaryň tebigaty biraz başgaçadyr. Meselem, etileniň molekulasynda C=C ikileýin kowalent baglanyşygy emele getirmekde her bir uglerod atomyndan gibridleşmeklige bir s -orbital we diňe iki sany p -orbitallar gatnaşýarlar (sp^2 -gibridleşme); baglanyşýan uglerod atomlarynyň her birinden bir p -orbitallar gibridleşmän galýarlar. Netijede, her bir C atomda üç sany σ -baglanyşygyň döremegine gatnaşýan üç sany sp^2 -gibridleşen elektron bulutlary emele gelýär. Etileniň molekulasynda jemi baş sany (dört sany C-H we bir C-C) σ -baglanyşyk bardyr; olaryň ählisi bir tekizlikde biri-birlere, takmynan, 120° burç astynda ýerleşýärler (12.4-nji surat).

Şeýlelikde, C=C baglanyşykda elektron jübütleriniň biri σ -baglanyşygy amala aşyrýar, ikinji bolsa, gibridleşmeklige gatnaşmaýan p -elektronlar tarapyndan emele

getirilýär; olar bulutlary göwrümleýin sekizlik («gantel») formalaryny saklaýarlar, σ -baglanyşyklaryň ýerleşýän tekizligine perpendikulýar ýagdaýda oriýentirlenýärler we π -baglanyşygy emele getirip, bu tekizligiň ýokarsynda we aşagynda örtülişýärler (12.5-nji surat). Diýmek, ikileýin $C=C$ baglanyşyk bir σ - we bir π -baglanyşyklaryň utgaşdyrylmasydyr.

Üçleýin $C\equiv C$ baglanyşyk bir σ - we iki sany π -baglanyşyklaryň utgaşdyrylmasydyr. Meselem, asetileniň molekulasy emele gelende gibridleşmede uglerod atomlarynyň hersinden bir s -orbital hem-de diňe bir p -orbital gatnaşýarlar (sp -gibridleşme); netijede, iki sany sp -gibridleşen elektron bulutlary döreýär. Uglerod atomlarynyň her birinden iki sany p -elektronlaryň bulutlary gibridleşmeýärler öz konfigurasyýalaryny saklaýarlar we iki sany π -baglanyşygyň döremegine gatnaşýarlar. Şeýlelikde, asetilende bir göni çyzygyň (liniýanyň) uzaboýuna gönükdirilen jemi üç sany (bir $C-C$ we iki sany $C-H$) σ -baglanyşyklary hem-de iki sany özara perpendikulýar tekizlikde oriýentirlenen iki sany π -baglanyşyklary bardyrlar (12.6-njy surat).



12.6-njy surat. Asetileniň molekulasynda π -baglanyşyklaryň emele gelşiniň çyzgysy

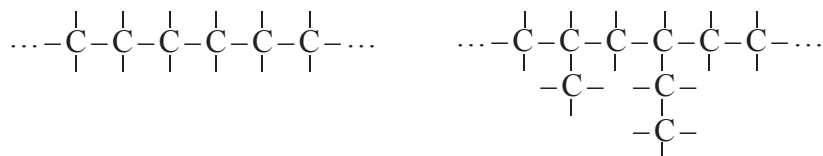
Ikileýin we üçleýin baglanyşyklar reaksiýalarda ýeňillik bilen ýönekeý baglanyşyga öwrülýärler; üçleýin baglanyşyk ilki ikileýin baglanyşyga, soňra ikileýin baglanyşyk öz gezeginde ýönekeý baglanyşyga geçýär. Bu ýagdaý olaryň ýokary reaksiýa girip bilijilik hukugy bilen şertlendirilýär we haýsy hem bolsa bir iki sany atomlaryň, ikileýin ýa-da üçleýin baglanyşyk bilen birleşen uglerod atomlarynyň jübütine birigenlerinde bolýar.

Ikileýin we üçleýin baglanyşyklaryň ýönekeý baglanyşyga geçmegi, adatça, π -baglanyşyklaryň berkliginiň pesdigi we şonuň üçin hem, σ -baglanyşyklar bilen deňeşdirilende, uly labilliginiň (üýtgap duranlygynyň) bardygy bilen düşündirilýär. π -baglanyşyk emele gelende parallel oklardaky p -elektron bulutlar baglanyşygyň oky boýunça örtülişýän elektron bulutlara, ýagny gibridleşen, s -elektronlaýyn we baglanyşygyň okunyň uzaboýuna oriýentirlenen p -elektron bulutlara garanda, has pes derejede örtülişýärler.

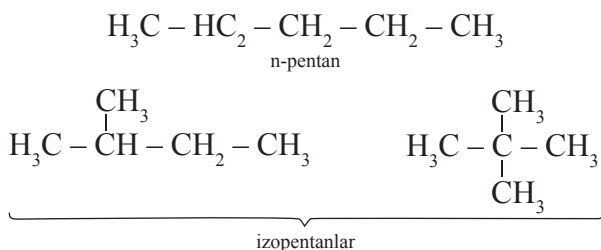
Ikileýin we üçleýin baglanyşyklar ýönekeý baglanyşykdan berkdirler. Meselem, $C\equiv C$ baglanyşygyň üzülme energiýasy 535 kJ/mol , $C=C$ baglanyşygyňky 423 kJ/mol , ýönekeý $C-C$ baglanyşygyňky bolsa, bary-ýogy 264 kJ/mol -a barabardyr.

4. Gurluş teoriýasy organiki birleşmeleriň köp sanly izomeriýa ýagdaýlaryny düşündirdi.

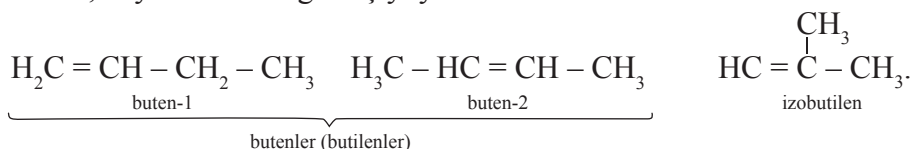
Uglerod atomlaryndan ybarat bolan zynjyrlar şahalanmadyk we şahalanan bolup bilerler:



Meselem, C_5H_{12} düzüme zynjyrynyň dürli gurluşy bolan üç sany: biri şahalanmadyk zynjyrly (normal gurluşly) we iki sany şahalanan zynjyrly (izogurluşly) uglewodorod (pentan) eýedir:



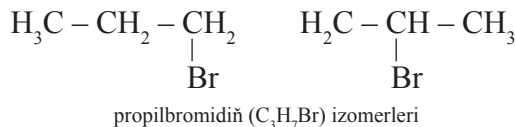
C_4H_8 düzümdä üç sany predel däl uglewodorod, butilenler bardyrlar, olaryň ikisi normal gurluşlydyrlar, ýöne ikileýin baglanyşygyň ýerleşýän ýeri boýunça izomerdirler, beýleki biri izogurluşlydyr:



Bu predel däl birleşmelere, şolaryňky ýaly, C_4H_8 düzümi we sikliniň ululygy boýunça biri-birlerine izomer bolan sikliki uglewodorodlaryň ikisi bardyr:



Birleşmäniň şol bir düzüminde uglerod zynjyrynda uglerod däl atomlaryň dürli görnüşde ýerleşşi netijesinde hem gurluşy boýunça tapawutlanyp bilerler, meselem:

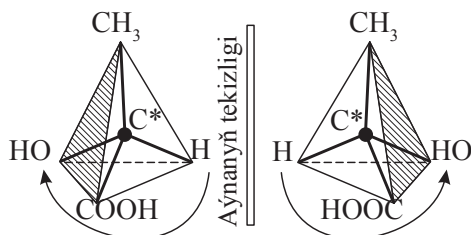


Izomeriýa diňe atomlaryň dürli görnüşdäki birleşiş tertibi bilen şertlendirilmän hem biler. *Giňişlikleýin izomeriýanyň (stereoizomeriýanyň)* birnäçe görnüşi bardyr. Olarda birmeňzeş düzümde we atomlarynyň birmeňzeş birleşmeklerinde degişli izomerler (stereoizomerler) atomlaryň (atom toparlarynyň) giňişlikde ýerleşişiniň dürlüligi bilen tapawutlanýar.

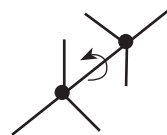
Organiki birleşmeleriň stereoizomeriýasynyň görnüşleriniň biri *optiki izomeriýadyr*. Meselem, eger-de birleşmede dört sany dürli görnüşdäki atomlar ýa-da atomlar topary bilen baglanyşan uglerod atomy (*asimetriki atom*) bar bolsa, onda şeýle birleşmäniň iki sany giňişlikleýin-izomer formasy bolup biler. 12.7-nji suratda süýt kislotasynyň $\text{H}_3\text{C}-^*\text{CH}-\text{COOH}$ asimetriki uglerod atomy (formulada ol ýyl-dyzjagaz bilen belgilendi) tetraedriň merkezinde ýerleşen iki sany tetraedriki modeli getirildi. Bu iki izomeriň molekularyny giňişlikde gabat getirip bolmaýar: olaryň biri beýlekisiniň aýnadaky şekili bolup durýar. Şunuň ýaly izomerlere *optiki izomerler* diýilýär (12.7-nji sur. ser.). Dört sany dürli atomlary (atom toparlary) bolan molekularyň hiç hili simmetriýa elementi bolmaýar we *hiral molekularlar* diýlip atlandyrylýar. Şeýle optiki izomerler fiziki we himiki häsiýetleri boýunça birmeňzeş we diňe tekiz polýarlaşan (monohromatiki) ýagtylyga bolan gatnaşyklary boýunça tapawutlanýarlar: olar ýagtylygyň polýarlaşma tekizligini birmeňzeş, ýöne gapma-garşylykly ugurlardaky burça aýlaýarlar.

Bellenilip geçilişi ýaly, ikileýin baglanyşyk arkaly birigen uglerod atomlary, olary beýleki atomlar bilen birleşdirýän dört sany baglanyşyk bilelikde bir tekizlikde ýatýar; bu baglanyşyklaryň ugurlarynyň arasyndaky burç, takmynan, birmeňzeşdir (12.4-nji sur. ser.).

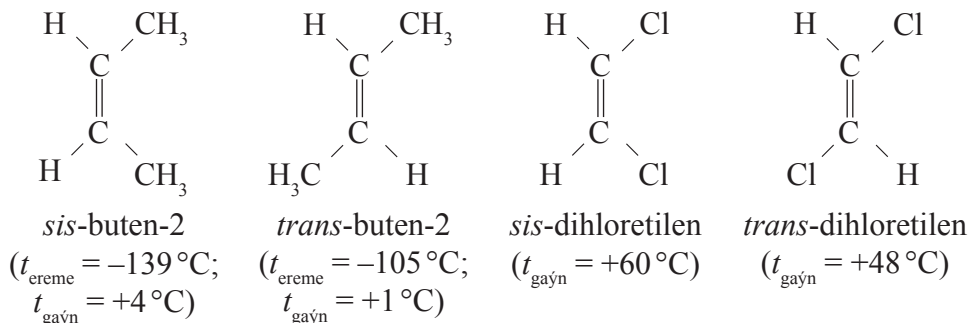
Adaty nusgawy görnüşli molekularlardaky, meselem, etandaky C–C baglanyşygyň okunyň daşyndan aýlanmaklyk örän az ($8,4 \div 16,7 \text{ kJ/mol}$) energiýanyň harçlanmagyny talap edýär. Şonuň üçin molekularyň ýylylyklaýyn hereketi ýeterlikdir. Etilendäki $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ fragmentleriň biri-birlerine görä aýlanmagy π -baglanyşygyň üzülmegini we 65 kkal/mol energiýanyň harçlanmagyny talap edýär. Şunuň bilen baglanyşyklylykda, haçanda ikileýin baglanyşygyň ýanyndaky uglerod atomlarynyň her biri iň bolmanda bir başga görnüşli atom ýa-da topar bilen birigende stereoizomeriýanyň *geometriki stereoizomeriýa* ýa-da *sis-trans-izomeriýasy* diýlip atlandyrylýan ýene-de bir görnüşi ýüze çykýar. Stereoizomeriýanyň bu görnüşi $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ fragment-



12.7-nji surat. Süýt kislotasynyň optiki izomerleriniň molekularynyň tetraedriki modelleri



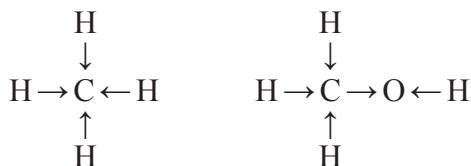
leriň baglanyşygyň okunyň daşynda aýlanma mümkinçiliginiň ýoklugy bilen şertlendirilýär.



Dihloretileniň molekulalarynda geometriki izomerleriň birinde hlör atomlary ikileýin baglanyşygyň bir tarapynda, beýlekisinde dürli (hersi bir) taraplarynda ýerleşýärler. Birinji konfigurasiýa *sis*-, ikinjisi *trans-konfigurasiýa* diýlip atlandyrylýar. Geometriki izomerler biri-birlerinden fiziki we himiki häsiýetleri boýunça tapawutlanýarlar.

5. Organiki maddalaryň molekulalarynyň arasynda özaratäsiri, ilkinji nobatda, biri-birleri bilen gönüden-göni baglanyşan atomlar ýüze çykarýarlar. Bu ýagdaýda özaratäsir atomlaryň arasyndaky himiki baglanyşygyň tebigaty, olaryň oňnositel elektrootrisatellikleriniň tapawudynyň derejesi, diýmek, baglanyşygyň polýarlygynyň derejesi bilen kesgitlenilýär.

Meselem, eger-de jemleýin formulalary boýunça garalsa, onda hem metanyň (CH_4) hem metilspirtiniň (CH_4O) molekulalarynda dört sany wodorod atomlarynyň ählisi birmeňzeş häsiýete eýe bolýajak ýalydyr. Ýöne, metil spirtinde wodorod atomlarynyň biri aşgar metal bilen çalşylmaga ukyplydyr, şol birwagtda metanyň molekulasyndaky wodorod atomlary şeýle ukyby ýüze çykarmaýarlar. Bu ýagdaý spirdäki wodorod atomynyň gönüden-göni uglerod atomy bilen däl-de, eýsem, kislorod atomy bilen baglanyşýandygy bilen düşündirilýär:



Elektronlaryň kowalent baglanyşygyny emele getirýän jübütleriniň metanyň we metil spirtiniň gurluş formulalarynda peýkamjagazlar arkaly görkezilen süýşmeleri atomlaryň elektrootrisatellikleriniň tapawutlanýandygynyň netijesinde bolup geçýär. Metanda $\text{H} \rightarrow \text{C}$ baglanyşygyň süýşmesi uglerodyň elektrootrisatel-

liginiň (2,5) wodorodyň elektrootrisatelliginden (2,1) sähelçe geçýändigini sebäpli, uly däl. Şunlukda, metanyň molekulasy simmetriki ýagdaýdadur. Spirtiň molekulasynda bolsa, $O \leftarrow H$ baglanyşyk köp derejede polýarlaşandyr, çünki kislorod (elektrootrisatelligi 3,5) elektron jübütini has uly güýç bilen özüne dartýar; şonuň üçin hem, kislorod atomy bilen birleşen wodorod atomy has ýokary hereketlilik eýe bolýar, ýagny proton görnüşinde ýeňillik bilen üzülip, daşlaşýar.

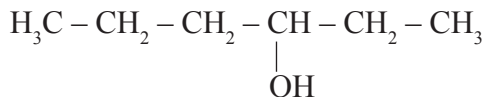
Organiki molekulalarda biri-birleri bilen gönüden-göni baglanyşmadyk atomlaryň özaratäsirleri hem uly ähmiýete eýedir. Meselem, metil spirtinde kislorod atomynyň täsiri astynda diňe bir kislorod atomy bilen birleşen wodorod atomynyň däl-de, eýsem, kislorod atomy bilen gönüden-göni baglanyşmadyk, ýöne uglerod atomy bilen baglanyşan wodorod atomlarynyň reaksiýa girmäge bolan ukyby artýar. Munuň hasabyna metil spirti ýeterlik derejede ýeňillik bilen okislänýär, şol bir wagtda okislendirijileriň täsirine durnuklydyr. Bu ýagdaý gidroksil toparynyň kislorod atomynyň ony elektrootrisatelligi pes bolan uglerod atomy bilen birikdirýän $\overset{\delta+}{C} \rightarrow \overset{\delta-}{O}$ baglanyşykdaýy elektron jübütini has güýçli özüne çekýändigini bilen düşündirilýär. Netijede, uglerod atomynyň effektiv (netijeli) zarýady has položitel bolup başlaýar, bu bolsa, metil spirtindäki $H \rightarrow C$ baglanyşyklaryň hem, metanyň molekulasyndaky şoňa meňzeş baglanyşyklar bilen deňeşdirilende, elektron jübütleriniň goşmaça süýşmegine getirýär. Okislendirijiler täsir edende OH toparyň birigen uglerod atomy bilen birleşen H atomlary, uglewodorodlaryňka garanda, has ýeňil üzülip aýrylýarlar we kislorod bilen birleşip, suw emele getirýärler. Şunlukda, OH topary bilen baglanyşan uglerod atomy soňraky okislänmä sezewar bolýar.

Biri-birleri bilen gönüden-göni baglanyşmadyk atomlaryň özaratäsiri uglerod atomlarynyň zynjyry boýunça has uzak aralyklara berlip bilner we molekuladaky elektrootrisatelligi boýunça tapawutlanýan atomlaryň we toparlaryň täsiri astynda elektron bulutlarynyň dykzlyklarynyň tutuş molekulada süýşmegi bilen düşündirilýär. Özaratäsir molekulany gurşap alýan giňişligiň üsti bilen golaýlaşýan atomlaryň elektron bulutlarynyň örtülmekleri netijesinde geçirilip bilner.

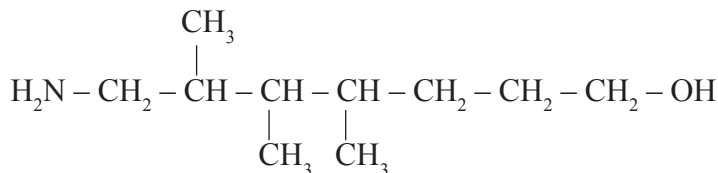
§ 12.2. Organiki birleşmeleriň toparlara bölünilişi

Çylşyrymly organiki maddanyň has berk we az üýtgeýän bölegi onuň uglewodorod bölegi, aýratyn hem uglerod zynjyry, *uglerod skeleti* bolup durýar. Uglerod skeletiniň (zynjyrlarynyň) gurluş-strukturasyna baglylykda, ähli organiki birleşmeleri aşakdaky üç hatara bölünýär:

1. *Asiklikli (alifatiki) birleşmeler*. Olar uglerod atomlarynyň açyk zynjyrdan ybarat bolan, alisiklikli diýlip atlandyrylýan ýa-da ýag hatarynyň* birleşmeleridir. Bu birleşmeleriň molekulalarynda uglerod skeleti gönüden-göni baglanyşan uglerod atomlarynyň şahalanmadyk (normal)



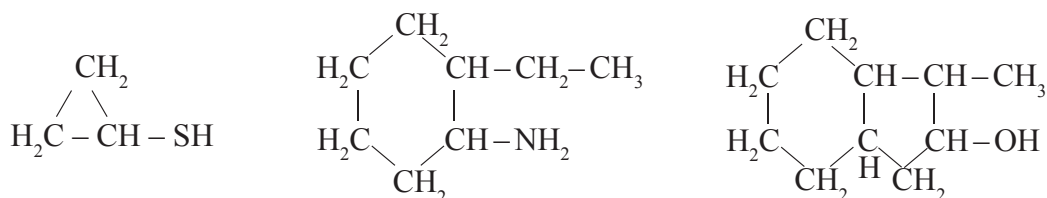
ýa-da şahalanan



zynjyrlaryndan düzülýär.

Şeýle hem bu birleşmeler, uglerod atomlarynyň arasyndaky baglanyşyklaryň tebigatyna baglylykda, molekulalarynda diňe ýönekeý (ordinar) baglanyşyklary bolan *predel* (ýa-da *doýgun*) birleşmelere we molekulalarynda uglerod atomlarynyň arasynda ikileýin ýa-da üçleýin baglanyşyklar bolan *predel däl* (ýa-da *doýgun däl*) birleşmelere bölünýärler.

2. *Karbosiklikli birleşmeler*. Uglerod atomlarynyň ýapyk zynjyryndan ybarat bolan bu birleşmeleriň molekulalary siklleri (halkalary) emele getirýärler:



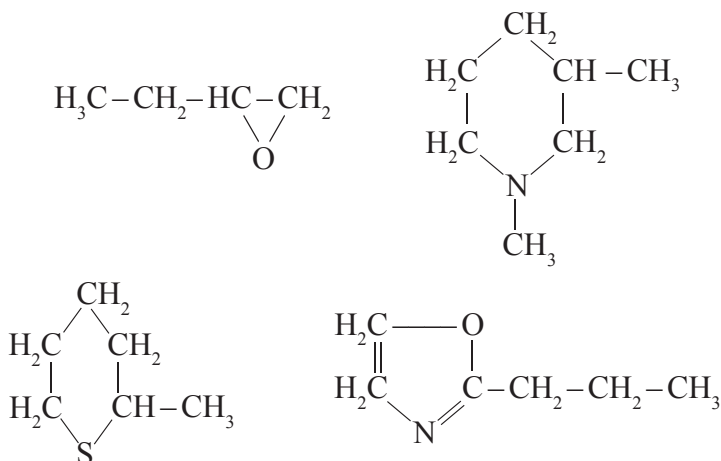
Karbosiklikli birleşmeler hem öz gezeginde aşakdakylara bölünýärler:

a) *aromatiki hataryň birleşmeleri*; olar molekulalarynda alty sany uglerod atomlaryndan duran aýratyn siklikli toparlanyşygyň *benzol aromatiki ýadrosynyň* barlygy bilen häsiýetlendirilýär. Bu toparlanyşyk uglerod atomlarynyň arasyndaky baglanyşyklaryň tebigaty bilen tapawutlanýar we ony düzüminde saklaýan birleşmelere *aromatiki häsiýetler* diýlip atlandyrylýan aýratyn himiki häsiýetleri berýär.

b) *alisiklikli birleşmeler* – galan ähli karbosiklikli birleşmelerdir. Olar sikldäki uglerod atomlarynyň sany boýunça tapawutlanýarlar we bu atomlaryň arasyndaky baglanyşyklaryň tebigatyna baglylykda, *predel* ýa-da *predel däl* bolup bilerler.

* Hataryň bu ady taryhy ýüze çykdy; ilkinji öwrenilen uzyn açyk uglerod zynjyrlý birleşmelere ýaglaryň düzümine girýän kislotalar degişli bolupdyr.

3. *Geterosiklikli birleşmeler.* Bu birleşmeleriň molekulalarynyň sikllrine uglerod atomlaryndan başga-da, beýleki elementleriň (kislorodyň, azotyň, kükürdiň we beýlekileriň) atomlary *geteroatomlar* girýärler:



Ýokarda getirilen hatarlaryň her biriniň ähli birleşmeleri olardaky bar bolan funksional toparlara baglylykda toparlara bölünýärler. Meselem, asiklikli spirtleriň topary (– OH topary), asiklikli aminleriň topary (–NH₂), karbosiklikli karbon kislotalarynyň topary.

Alisiklikli (ýag) we karbosiklikli birleşmeleriň hatarynda in ýönekeýleri diňe ugleroddan we wodoroddan ybarat bolan uglewodorodlardyr. Bu hatarlaryň galan birleşmeleriniň ählisine *uglewodorodlaryň* olaryň molekulalarynda bir, iki ýa-da birnäçe wodorod atomlaryny beýleki atomlar ýa-da atomlaryň topary bilen ornuny çalyşmak arkaly emele gelen *önümleri** hökmünde garalýar.

Uglewodorodlaryň olaryň molekulalaryndan bir, iki ýa-da birnäçe wodorod atomlary aýrylanda emele gelen galyndylaryna *uglewodorod radikallary* diýilýär; bir walentli radikallar R–, ikiwalentli – R – ýa-da $R\langle$, üç walentliler $—R\langle$ görnüşde belgilenýärler. Uglewodorod esasyndaky wodorodyň ornuny tutýan atomlar ýa-da atomlaryň toparlary maddalaryň uglewodorodlaryň önümleriniň şol bir toparyna degişli umumy häsiýetlerini şertlendirýän *funksional ýa-da häsiýetlendiriji*** toparlary emele getirýärler. Aşakda şeýle organiki birleşmeleriň käbir toparlarynyň

* Geterosiklikli birleşmeleriň hatarynda toparlara bölünende geterosiklikli azot, kislorod, kükürt we beýleki geteroatomlary saklaýan – başagzaly, altýagzaly we ş.m. toparlanyşyklary esas edilip alynýar;

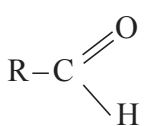
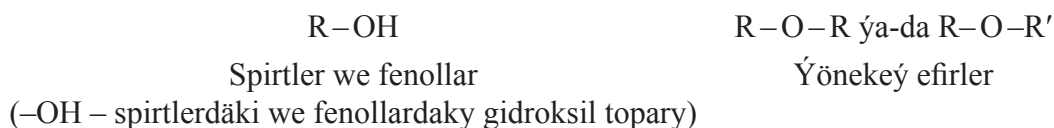
** *Häsiýetlendiriji topar* adalgasy (termini) organiki birleşmeleriň nazary we amaly himiýanyň halkara birleşiginiň (International Union of the Pure and Applied Chemistry – gysgaça IUPAC) işläp düzen sistemalaýyn nomenklaturasy (IUPAC nomenklaturasy) tarapyndan kabul edildi.

umumy formulalary we atlary (ýaýyň içinde funksional toparlaryň formulalary we atlary) getirilýär.

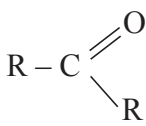
Uglewodorodlaryň galogen önümleri



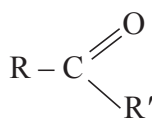
Kislородly birleşmeler



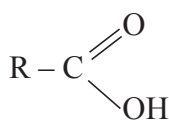
Aldegidler



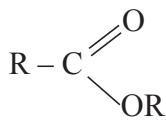
ýa-da



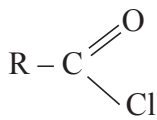
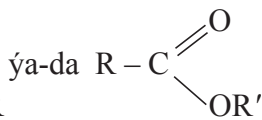
Ketonlar



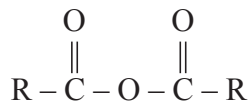
Karbon kislotalary



Çylşyrymly efirler

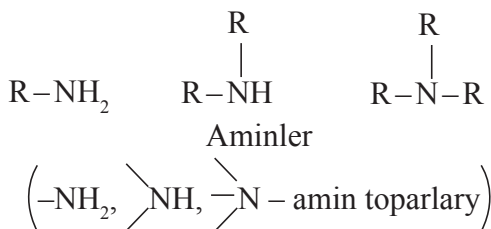
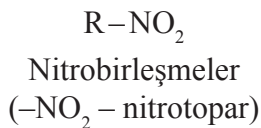


Kislotalaryň
hlorangidridleri

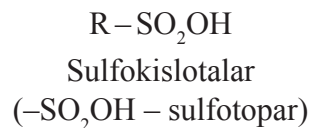
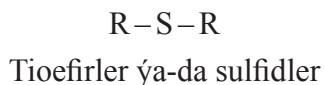
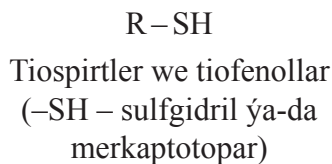


Kislotalaryň angidridleri

Azotly birleşmeler

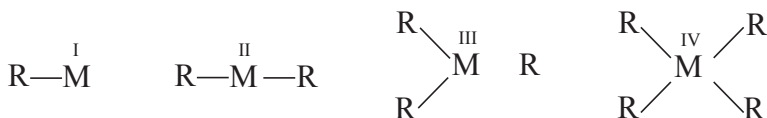


Kükürtli birleşmeler

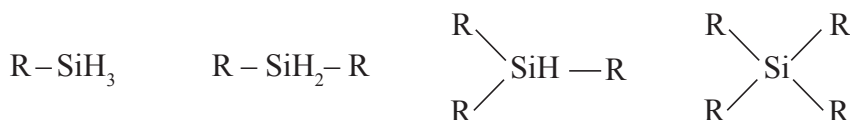


Elementorganiki birleşmeler

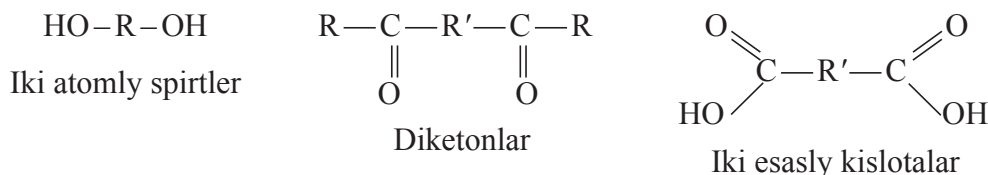
a) metalorganiki birleşmeler*



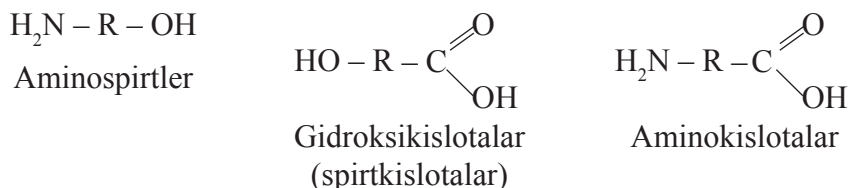
b) kremniorganiki birleşmeler



Birmeñzeş funksiýasy gaýtalanýan birleşmeleriň bolmagy mümkindir:



Düzüminde dürli funksional toparlary bolan maddalara *garyşdyrylan funksiýaly birleşmeler* diýilýär, meselem:



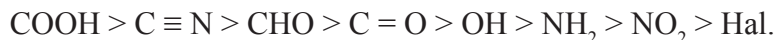
Garyşdyrylan funksiýaly birleşmeler iki tebigata eýedir. Meselem, aminokislotalar bir wagtda aminleriň we kislotalaryň häsiýetlerini ýüze çykarýarlar, ýöne ol ýa-da beýleki häsiýetler funksional toparlaryň özaratäsirleşmeleriniň netijesinde biraz üýtgeýärler.

Organiki himiýada atlandyryş nomenklaturasynyň esaslary. Himiýanyň ösüşiniň ilkinji döwürlerinde birleşmelere olaryň anlyş çeşmeleri bilen baglanyşykly atlar berlipdir. Olaryň köpüsi häzire çenli saklanylyp galdyrylypdyr. Organiki birleşmeleriň köpdürlüligi we gurluşynyň çylşyrymlylygy göz önünde tutulyp, himikleriň soňky halkara gurultaýlarynda IUPAC** nomenklaturasy işlenilip düzüldi we soňra (1957–1965 ý.ý.) resmi ylmy nomenklatura hökmünde teklipl edildi.

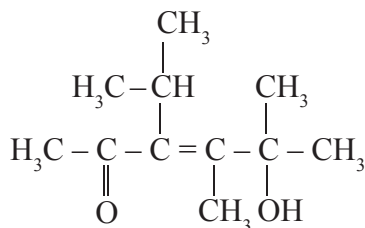
* M, M, M, M – bir, iki, üç, dört walentli metallar;

** International Union of Pure and Applied Chemistry

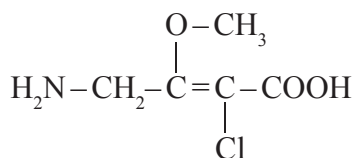
Bu nomenklatura boýunça birleşmäniň adynyň esasy hökmünde molekulanyň funksional toparlaryň (gidroksil, karboksil, aminotopar we ş.m.) maksimal sanyny özünde saklaýan iň uzyn uglerod zynjyry alynýar. Zynjyryň belgilenilip başlanýan ýerini iň uly funksional topar kesgitleýär. Esasy funksional toparlaryň ululyk tertibi aşakdaky ýalydyr:



Atlandyryşda baş funksiýa yzyndan goýulýan goşulma (suffiks) bilen: gidroksil topary *-ol*; aldegid topary *-al*; keton topary *-on* we ş.m., galanlary önünden goýulýan goşulma (prefiks) arkaly belgilenýärler. Meselem:



5-oksi-4,5-dimetil-
3-izopropilgeksen-3-on-2



2-hlor-4-amino-
3-metoksi-2-buten kislotasy

Organiki maddalaryň toparlary örän köpdürlüdürler; aşakda olaryň iň esasylyryna seredip geçeliň.

§ 12.3. Predel (doýgun) uglewodorodlar

*Predel uglewodorodlar (alkanlar)** diýlip, öz aralarynda diňe σ -baglanyşyklar arkaly baglanyşan uglerod we wodorod atomlaryndan ybarat bolan we siklleri bolmadyk birleşmelere aýdylýar. Bu birleşmeleriň molekulalarynda uglerod atomlarynyň ählisi sp^3 gibridleşme derejesinde bolýarlar, ýagny ýönekeý (ordinar) baglanyşyk bilen birigip, maksimal derejede wodorod atomlary bilen «doýgunlaşandyr».

Predel ýa-da doýgun uglewodorodlaryň gomologiki hatarynyň iň ýönekeý wekili, *metandyr* (CH_4). Ol reňksiz ýeňil ýanyjy, yssyz gazdyr we suwda eremeýär diýen ýalydyr. Onuň gaýnama temperaturasy $-161,5^\circ\text{C}$; kristallaşma temperaturasy $-182,5^\circ\text{C}$. Metan tebigatda ýeterlik derejede köp duş gelýär. Ol gaz kánlerindäki *tebigy gazyň* esasy (97%-e çenli) düzümi bölegini tutýar; köp mukdarda *ugurdaş nebit gazlarynda* (nebit gazylyp çykarylanda bölünip çykýarlar), şeýle hem *koks*

* Sistemalaýyn IUPAC nomenklaturasynyň düzgünleri boýunça predel uglewodorodlar *alkanlar* diýlip atlandyrylýarlar. Köplenç, olaryň köne *parafinler* diýlen atlary duş gelýär. Ol *parum affinitatis* diýen latyn sözünden gelip çykyp, ýakynlykdan mahrum diýmegi aňladýar we bu uglewodorodlaryň işjeňliginiň örän pesdigini görkezýär.

gazynda bolýar. Metanyň howa bilen garyndysy (aýratyn hem 1 : 10 gatnaşykda) diýseň partlama howpludyr.

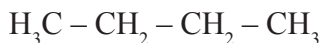
Bu hataryň islendik gomologynyň düzümi C_nH_{2n+2} formula laýyk gelýär (bu ýerde n – molekuladaky uglerod atomlarynyň sany). Bu kanunalaýyklyk uglerod atomlarynyň islendik sanyny öz içine alýan alkanyň formulasyny ýazmaga mümkinçilik berýär, meselem, $C_{18}H_{38}$ (oktadekan), $C_{20}H_{42}$ (eýkozan), $C_{100}H_{202}$ (gektan).

Alkanyň molekulasyndan bir uglerod atomyny aýyrmak arkaly alynýan bir walentli radikallaryň düzümi C_nH_{2n+1} – formula arkaly aňlatmak bolar. Olaryň atlary uglewodorodyň adyndaky *-an* goşulma *-il* goşulma bilen çalyşmak arkaly emele getirilýär. Meselem:

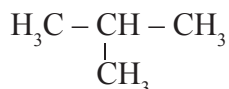
H_3C – metil; H_3C-CH_2 – etil; $H_3C-CH_2-CH_2$ – propil we ş.m.

Predel uglewodorodlaryň kiçi (CH_4 -den C_4H_{10} -a çenli) agzalary – gazlar; ortada ýerleşýän (C_5H_{12} -den $C_{16}H_{34}$ -e çenli) agzalary $20^\circ C$ -a çenli temperaturalarda suwuklyklar, galanlary bolsa, adaty şertlerde gaty maddalardyr. Bu hatarda molekulýar massa artdygyça, gaýnama we gatama temperaturalary ýokarlanýar.

Alkanlarda gurluş izomeriýasy butandan başlanýar: C_4H_{10} formula kadaly (normal) zynjyrly butan

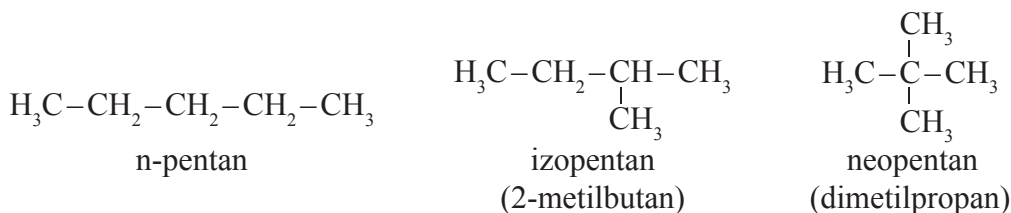


we şahalanan zynjyrly izobutan ýa-da metilpropan



degişlidir.

C_5H_{12} düzümlü uglewodorodyň eýýäm üç izomeri bardyr:



Uglewodorodyň molekulasyndaky uglerod atomlarynyň sanynyň artmagy bilen izomerleriň sany çalt köpeliýär: C_6 üçin, 5; C_7 üçin, 9; C_8 üçin, 18; C_{20} üçin, 366 319; C_{40} üçin, 62 491 178 805 831 izomerdir. Kä halatlarda izomeriýanyň şeýle görnüşine *uglerod skeletiniň izomeriýasy* hem diýilýär.

Sistemalaýyn IUPAC nomenklaturasy boýunça predel uglewodorodlaryň atlary *-an* goşulmasy bilen tamamlanýar. Uglerod atomlarynyň kadaly (normal) zynjyryndan ybarat bolan uglewodorodlar aşadaky ýaly atlandyrylýarlar:

CH_4 – metan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \text{CH}_3$ – heptan
CH_3CH_3 – etan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{CH}_3$ – oktan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ – propan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{CH}_3$ – nonan
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 \text{CH}_3$ – butan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 \text{CH}_3$ – dekan
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3$ – pentan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9 \text{CH}_3$ – undekan
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \text{CH}_3$ – geksan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10} \text{CH}_3$ – dodekan we ş.m.

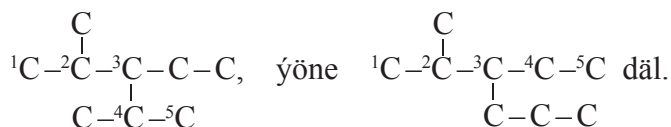
Şahаланан zynjyrlı uglewodorodlaryň (izoalkanlaryň) atlary aşadaky ýaly düzülýär.

1. Berlen birleşmäniň adynyň esasyny baş zynjyryň uglerod atomlarynyň ugle-rod atomlarynyň sanyna laýyk gelýän uglewodorodyň ady tutýar.

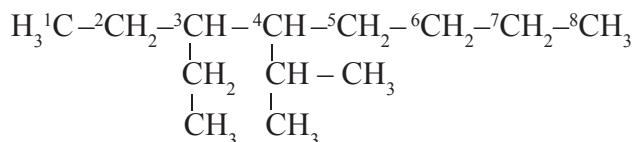
Uglerod atomlarynyň baş zynjyry hökmünde:

a) iň uzyn;

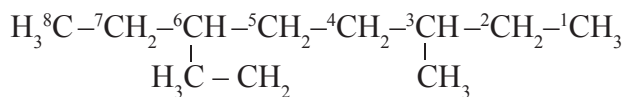
b) iň çylşyrymly (şahalarynyň sany iň köp – maksimal bolan) uglewodorod zynjyry alynýar. Eger-de uglewodorodda iki ýa-da birnäçe birmeňzeş uzynlykdaky zynjyr bar bolsa, onda olaryň iň köp şahalysy saýlanylyp alynýar:



2. Baş zynjyr anyklanandan soň, ol belgilenmeli. Belgilenme zynjyryň haýsy hem bolsa, bir ujuna ýakyn ýerleşen islendik alkilden başlanylýar. Eger-de dürli al-killer zynjyryň iki ujundan hem deň aralykda ýerleşýän bolsalar, onda belgilenme az sanly uglerod atomly (metil, etil, propil we ş.m.) radikalýň ýakyn ýerleşen tара- pyndan başlanylýar. Meselem:



3-etil-4-izopropiloktan
(belgilemäniň başyny etil topary kesgitleýär)



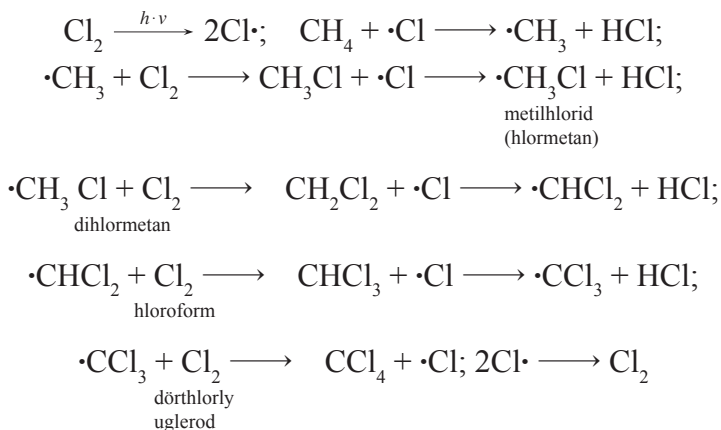
3-metil-6-etiloktan

(belgilemäniň başyny metil kesgitleýär).

Predel uglewodorodlar adaty şertlerde ýokary himiki inertlilige eýedir. Uglerod atomlarynyň ähli baglanyşyklarynyň doýgunlygy sebäpli, olar birikme reaksiýalaryna girmäge düýbünden ukypsyzdyrlar. Alkanlar himiki reagentleriň aglabasy bilen ýa düýbünden reagirleşmeýärler, ýa-da adatdan daşary juda haýal täsirleşýärler. Meselem, organiki birleşmeleriň köpüsini kömre öwürýän konsentirlenen kükürt kislotasy otag temperaturasynda predel uglewodorodlara täsir etmeýär. Güýçli oksidlendirijiler (meselem, marganes turşy kaliý) hem otag temperaturasynda alkanlara täsir etmeýärler.

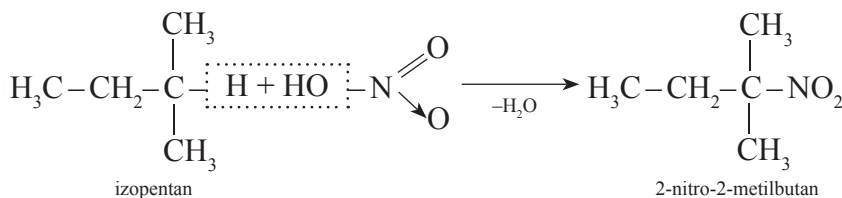
Predel uglewodorodlara, esasan, oruntutma reaksiýalary mahsusdyr. Deňeşdirilende ýokary bolmadyk temperaturalarda diňe sanalaýmaly reaksiýalar geçýärler. Olarda alkanlaryň wodorod atomlarynyň ornuny dürli atomlar we toparlar eýeleýärler.

1. *Radikal galogenirleme.* Adaty şertlerde metan ftor bilen işjeň (partlama bilen bilelikde) reagirleşýär, hlor bilen örän haýal täsirleşýär we brom bilen reagirleşmeýär diýen ýalydyr. Ýagtylygynyň täsiri astynda, şeýle hem gyzdyrylanda galogenler (has hem hlor bilen, iod bilen reaksiýa geçmeýär) täsirleşip, radikallaryň emele gelmegi bilen predel uglewodorodlardaky wodorod atomlarynyň orunlary yzygider çalşylýar (*metalepsiýa* reaksiýasy):

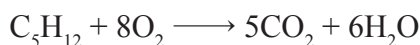


Günüň ýagtylygynyň gönüden-göni täsirleşmeginde reaksiýa partlama bilen bilelikde geçýär.

2. *Nitrirleme*. Azot kislotasy adaty temperaturada alkanlara täsir etmese-de, gyzdyrylanda ($\sim 140^\circ\text{C}$) we basyş astynda gowşadylan azot kislotasy nitrirleýji agent hökmünde çykyş edýär (M. I. Konowalow, 1889 ý.):



3. *Okislenme*. Predel uglewodorodlaryň ählisi 300°C -den ýokary temperatura-larda ýalynlap ot alýarlar we CO_2 we H_2O emele getirip ýanýarlar:



we ýangyç hökmünde hem ulanylyp bilnerler.

Nebitiň bölünilişi. Predel uglewodorodlaryň tebigy çeşmesi bolup nebit hyzmat edýär. Nebitleriň düzümi çykarylyp alynýan ýerine (känine) laýyklykda tapawutlanýar, ýöne ýönekeý *fraksiýalaýyn kowulmada* nebitler, adaty, nebit gaýnama temperaturalary boýunça tapawutlanýan *fraksiýalara* («kowulmalara») bölünýärler we ondan aşakdaky nebit önümleri alynýar: gaz fraksiýasy, benzin, reaktiw ýangyç, kerosin, dizel ýangyjy, ýaglar, parafin, mazut, nebit gudrony.

a) *gaz fraksiýasy* (gaýnama temperaturasy 40°C -a çenli) öz düzüminde C_5H_{12} -a çenli kadaly (normal) we şahalanan alkanlar, esasan, propany we butanlary saklaýar. Gaz kânlerinden alynýan tebigy gaz, esasan, metandan we etandan ybaratdyr.

b) *benzinler* ($t_{\text{gaýnama}} = 40 \div 180^\circ\text{C}$) C_5H_{12} -den $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ -a çenli uglewodorodlary özlerinde saklaýarlar; ikinji gezek kowlanda olardan has insiz çäklerde gaýnaýan ýeňil uglewodorodlar: *petroleý efiri* ($40 \div 70^\circ\text{C}$); *awiasiya benzini* ($70 \div 100^\circ\text{C}$); *awtomobil benzini* ($100 \div 120^\circ\text{C}$) bölünlip çykarylyp bilner. Benzinde 100-den hem köp indiividual birleşme, şol sanda normal we şahalanan alkanlar, sikloalkanlar we alkilbenzollar (arenler) tapyldy.

ç) *kerosinleriň* ($t_{\text{gaýnama}} = 180 \div 270^\circ\text{C}$) düzüminde $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ -den $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ -e çenli uglewodorod bardyr; traktor kerosini ($110 \div 300^\circ\text{C}$) özünde $\text{C}_7\text{H}_{16} \div \text{C}_{14}\text{H}_{30}$ düzümlü uglewodorodlary saklaýar.

d) *reaktiw ýangyç* ($t_{\text{gaýnama}} = 150 \div 280^\circ\text{C}$).

e) *solýar ýaglary* ($t_{\text{gaýnama}} = 270 \div 360^\circ\text{C}$) $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ -dan $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ -ä çenli uglewodorodlaryň garyndysyndan durýar; olardan düzümine $\text{C}_{13}\text{H}_{28} \div \text{C}_{18}\text{H}_{38}$ düzümlü uglewodorodlar girýän, ummasyz köp mukdarda molekulýar massasy kiçi alkanlara (we alkenlere) öwürlip, krekinge sezewar edilýän *dizel ýangyjynyň* ($200 \div 330^\circ\text{C}$) dürli görnüşleri we düzüminde $\text{C}_{13}\text{H}_{28} \div \text{C}_{18}\text{H}_{38}$ uglewodorodlary saklaýan *çalgý ýaglary* ($t_{\text{gaýnama}} = 340 \div 400^\circ\text{C}$) alynýar.

f) *mazut* (nebit galyndylary $40 \div 50\%$ -e çenli) ýene-de has (ýokary molekulýar) uglewodorodlary özünde saklaýar; olardan wakuumda kowup, *agyr çalgý ýaglary*, düzümine $C_{26}H_{54}$ -dan $C_{38}H_{78}$ -e çenli uglewodorodlar girýän *nebit parafini* ($t_{\text{gaýnama}} = 320 \div 500^\circ\text{C}$) alynýar. Parafinden *wazelin* çykarylýp alynýar.

Kowulmadan soňky galan galyndy, adaty, *asfalt* ýa-da *gudron* diýlip atlandyrylýar.

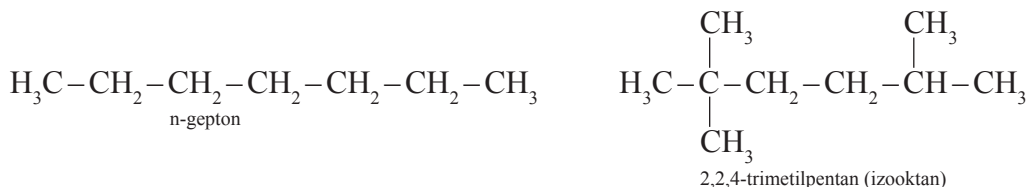
Nebitiň himiki çig malyň has gymmatly tebigy çeşmesidigi hemmelere mälim bolsa-da, häzire çenli nebitiň we nebit önümleriniň esasy bölegi motorlarda (benzin), dizellerde we reaktiw hereketlendirijilerde (kerosin) ýakylýar.

Motor ýangyjy. Oktan sany. Dürli gelip çykyşy bolan içinde otlanyň hereketlendirijilerde (motorlarda) özlerini dürli hili alyp barýarlar.

Hereketlendirijiniň kuwwatyny maksimal ýokarlandyrmaga ymtyldyryp, kiçi gabarada we massada, silindrdäki ýanyjy garyndynyň gysylma derejesini* ulaltmaga dyrjaşylýar. Şunlukda, çalt ýöreyän mejbury otlanylma bilen işleýän dört taktly hereketlendirijilerde kähallatlarda ýanyjy garyndynyň motoryň silindrinde gysylanda, uglewodorodlaryň örän çalt dargamagy (partlamagy) netijesinde wagtyndan ön ot almagy – *detonasiýa* bolup geçýär.

Motor ýangyjynyň detonasiýasy ýanyjy garyndylaryň ýokary derejede gysylmagyna mümkinçilik bermeýär, ýagny hereketlendirijiniň kuwwatyny peseldýär, ýangyjyň artykmaç harçlanylmagyna we motoryň çalt könelmegine alyp barýar. Bu hadysa suwuk ýangyjyň düzümi bilen baglanyşyklydyr, çünki dürli hili gurluşly uglewodorodlar motor ýangyjy hökmünde ulanylanda, özlerini dürli hili alyp barýarlar. Ýangyjyň detonasiýalaýyn häsiýetleri onuň düzümine girýän uglewodorodlaryň molekulalaryndaky uglerod zynjyrlarynyň gurluşyna bagly bolup durýarlar. Has köp şahalanan zynjyrlý izomerler, şahalanmadyk zynjyrlý uglewodorodlara garanda kynlyk bilen detonirleýärler, ýagny in pes görkezijiler normal gurluşly parafinlerde bolýar.

Motor ýangyjynyň antidetonasiýalaýyn häsiýetlerine *oktan sany* diýlip atlandyrylýan görkeziji arkaly baha berilýär. Oktan sanyny kesgitlemek üçin standart nusgalyklar hökmünde uglerod atomlarynyň şahalanmadyk zynjyry, detonasiýa uly ukyby bolan, ýagny örän ýeňil detonirleýän *n*-geptan C_7H_{16} uglewodorody we oktanyň detonasiýa az ýykgyň edýän, ýagny in gowy antidetonasiýalaýyn häsiýetleri, uglerod atomlarynyň şahalanan zynjyry bolan izomerleriniň biri: 2,2,4-trimetilpentan (izooktan) alynýar:

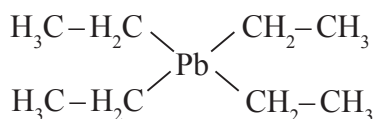


* Gysylma derejesiniň ulaldylmagy hereketlendirijiniň (motoryň) kuwwatyny ýokarlandyrýar.

Izooktanyň *n*-geptan bilen dürli gatnaşykda garyndylaryny taýýarlap, olaryň motordaky özlerini alyp barylşy barlanylýan benziniňki bilen deňeşdirilýär. Şunlukda, izooktanyň oktan sany 100, *n*-geptanyňky bolsa, nola (0) deň diýlip kabul edilýär. Eger-de barlanylýan benziniň özüni alyp barşy düzüminde 70% izooktan bolan garyndynyňky ýaly bolsa, onda şol benziniň oktan sany 70 diýilýär. Diýmek, ýangyjyň berlen görnüşiniň howa bilen garyndysy düzüminde 70% izooktan we 30% *n*-geptan bolan garyndy ýaly (şol bir gysylma derejesinde) detonirleýär.

Uçgundan otlanylýan hereketlendirijileriň ýangyçlarynyň detonasiýalaýyn duruklylygy olardaky uglerod atomlary şahalanýan uglewodorodlaryň mukdaryny köpeltmek, şeýle hem *antidetona*torlary goşmak arkaly ýokarlandyrylýar. Meselem, tetraetilgurşunyň, adaty, uly bolmadyk mukdarynyň goşulmagy detonasiýany has ýokary derejede peseldýär.

Tetraetilgurşun (TEG, «etil suwuklygy») molekulasyňyň gurluşy



formula bilen aňladylýan agyr, zäherli suwuklykdyr. TEG goşulan benzinler we olaryň ýanma önümleri hem örän zäherlidirler. Häzirki döwürde marganesorganiki birleşmeleriň esasynda siklopentadienilpentakarbonilmarganesiň $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ nusgawy görnüşli täze antidetona torlar tapyldy: olaryň zäherliligi pes we iň gowy antidetona siýalaýyn häsiýetlere eýedirler Bu antidetona torlaryň benziniň gowy sortlaryna goşulmagy 135-e çenli oktan sanly motor ýangyjyny almaga mümkinçilik berýär.

Raketa we dizel hereketlendirijileri üçin, tersine, has pes ýalynlanma temperaturasyna eýe bolan, uglerod atomlary kadaly (normal), ýagny şahalanmadyk zynjyrlý ýangyçlar has-da wajypdyr. Bu häsiýetnama *setan sanlarynda* baha bermek kabul edilendir: *n*- $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ uglewodorodyň setan sany 100, 1-metilnaftaliniňki bolsa, nola deň diýlip hasap edilýär.

§ 12.4. Predel däl (doýgun däl) uglewodorodlar

Ikileýin baglanyşykly iň ýönekeý predel däl uglewodorod etilen C_2H_4 ýa-da $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, bellenilip geçilişi ýaly, predel däl etilen uglewodorodlarynyň ^{*}gomoliki hatarynyň

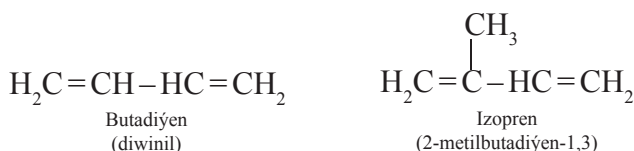
* Öňler etilen uglewodorodlary olefinler, iki sany ikileýin baglanyşykly uglewodorodlar bolsa *dietilenler* ýa-da *diolefinler* diýlip hem atlandyrylýardy. Sistemalaýyn IUPAC nomenklaturasy boýunça etilen hatarynyň uglewodorodlary *alkenler*, iki sany ikileýin baglanyşyklylar *alkadiýenler*, asetilen uglewodorodlarynyň hatary *alkinler* diýlip atlandyrylýar.

C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}	$C_{10}H_{20}$... we ş.m.
Etilen	Propilen	Butilen	Amilen	Geksilen	Desilen	

ilkinji wekilidir.

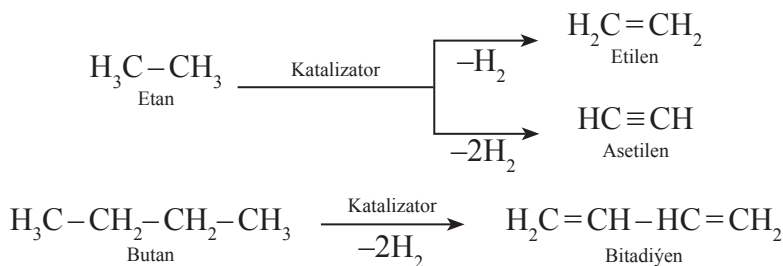
Bu hataryň islendik uglewodorodynyň düzümini C_nH_{2n} (bu ýerde n – uglerod atomlarynyň sany) umumy formula arkaly aňladylýar.

Ilkinji wekili üçleýin baglanyşykly asetilen C_2H_2 ýa-da $HC\equiv CH$ bolan predel däl *asetilen uglewodorodlarynyň* gomologiki hatarynyň agzalarynyň düzümi umumy C_nH_{2n-2} formula arkaly aňladylýar. Bu umumy formula iki sany ikileýin baglanyşykly uglewodorodlaryň – *alkadienleriň* hem düzümini aňladýar; olardan butadiýeni (ýa-da diwinil) C_4H_6 we izopreni C_5H_8 bellemek bolar:

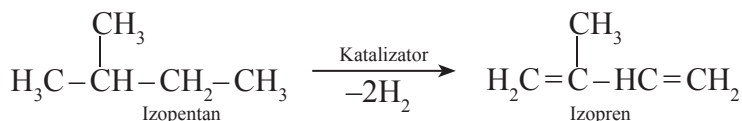


Köp sanly ikileýin we üçleýin baglanyşykly uglewodorodlar (degişlilikde, *poliýenler* we *poliinler*) hem duş gelýär.

Predel däl uglewodorodlary alkanlardan wodorod atomynyň üzülip aýrylmany (degidrirleme ýa-da *degidrogenizasiýa*) arkaly, meselem, ugurdaş nebit gazlaryndaky etandan etilen, butandan bolsa, butadiýeni alyp bolýar.

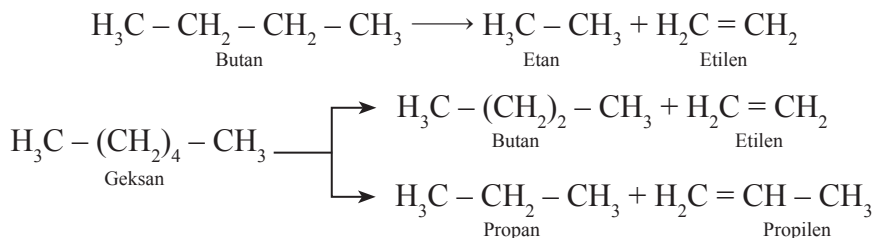


Izopentany degidrirlemek arkaly izopren almak bolýar:



Etileni we onuň gomologlaryny almak üçin wajyp çeşme bolup nebit uglewodorodlarynyň krekiniň gaz görnüşli we suwuk önümleri hyzmat edýär. *Kreking* diýlip uzyn zynjyrlý uglewodorodlaryň katalizatorlaryň gatnaşmagynda (katalitiki krekning) ýa-da predel uglewodorodlary basyş astynda $500 \div 700^\circ C$ -a çenli

gyzdyrylanda (termiki kreking) kiçi uzynlykdaky molekulalara dargama prosesine aýdylýar. Meselem:

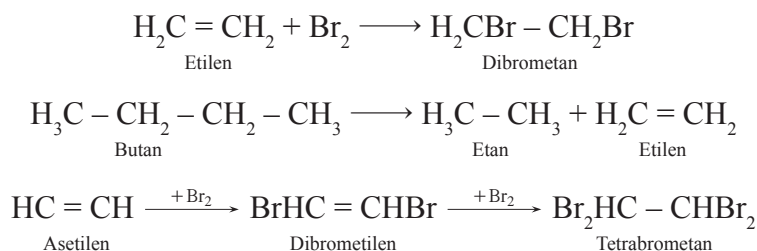


Nebit önümleriniň krekingi ýokary gaýnama temperaturaly uglewodorodlardan pes temperaturada gaýnaýan uglewodorodlaryň garyndysyny (meselem, benzin) almaga mümkinçilik berýär. Krekingde predel uglewodorodlar bilen bilelikde elmydama predel däl uglewodorodlar hem alynýar. Krekingde emele gelýän uglewodorodlar, şeýle hem nebit çykarylandaky ugurdaş gazlaryň predel uglewodorodlarynyň degidirlenmegi arkaly alnan predel däl uglewodorodlar organiki sintezde plastmassalary, himiki süýümleri, spirtleri, kauçuga meňzeş materiallary, ýuwujy serişdeleri, eredijileri we beýleki möhüm önümleri öndürmekde barha giňden ulanylýar.

Etilen we asetilen uglewodorodlarynyň fiziki häsiýetleri olaryň gomologiki hatarynda predel uglewodorodlaryndaky kanunalaýyklyklara laýyklykda üýtgeýärler: kiçi molekulýar massaly wekilleri gaz görnüşli, has çylşyrymlyraklary – suwuklyklar, soňra bolsa, ereme we gaýnama temperaturalary kem-kemden artýan, adaty şertlerde gaty haldaky maddalardyr.

Himiki häsiýetleri boýunça alkenler predel däl uglewodorodlardan düýpli tapawutlanýarlar; olar reaksiýa girmäge örän ukyplydyrlar we dürli hili birleşme reaksiýalaryna girişýärler. Şeýle reaksiýalar atomlaryň we toparlaryň ikileýin ýa-da üçleýin baglanyşyklar bilen baglanyşan uglerod atomlaryna birigýärler. Şunlukda, ikileýin we üçleýin baglanyşyklar ýeterlik derejede ýeňil üzülýärler we ýönekeý baglanyşyklara öwrülýärler.

Meselem, etilen we asetilen bromy degişli di- we tetragalogen önümlerini emele getirip, birigýärler.



Bu reaksiýa predel däl uglewodorodlary ýüze çykarmak üçin hyzmat edip biler bromuň goňur reňki çalt ýitýär.

Ikileýin ýa-da üçleýin baglanyşyklaryň barlygyna bolan hil barlagynyň beýleki bir reaksiýasy hökmünde kaliý permanganaty arkaly okislenme hyzmat edýär: predel däl birleşmeler ikileýin ýa-da üçleýin baglanyşyklaryň üzülmegi bilen bilelikde ýeňillik bilen okislenýärler. Şunlukda, KMnO_4 -üň melewşe reňki ýitýär.

Predel däl uglewodorodlaryň wajyp häsiýeti, olaryň molekulalarynyň biri-birleri ýa-da beýleki predel däl uglewodorodlaryň molekulalary bilen birleşip bilme ukybydyr (*polimerizasiýa ýa-da sopolimerizasiýa reaksiýasy*).

Etilen C_2H_4 – reňksiz gowşak ýakymly ysly, suwda gowy ereýän gazdyr. Onuň gaýnama temperaturasy $-103,8^\circ\text{C}$, gatama temperaturasy $-169,5^\circ\text{C}$. Howada ol ýeňiljek ýagtylanýan ýalyn bilen ýanýar.

Etilen – käbir sintetiki önümleri, aýratyn hem etil spirtini, etilen oksidini, etilenglikoly (antifriz), polietilen we beýlekileri almakda örän wajyp çig mal bolup hyzmat edýär.

Asetilen C_2H_2 reňksiz, gowşak mahsusy ysly gazdyr; gaýnama temperaturasy $-83,8^\circ\text{C}$, gatama temperaturasy $-80,8^\circ\text{C}$.

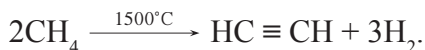
Kalsiý karbidinden alynýan tehniki asetileniň, ondaky goşundy garyndylar zerarly, ýakymсыз ysy bardyr. Asetilen howada güýçli tüsseleýän ýalyn bilen ýanýar. Ol ýananda ýylylygyň köp mukdary bölünip çykýar. Şonuň üçin hem, asetileniň kislorod bilen garyndysy metallary kebşirlemekde we kesmekde giňden ulanylýar (*awtogen kebşirleme*; ýalnyň temperaturasy 3150°C -a çenli ýetýär).

Partlama howply, 2,3 %-den 80,7 %-e çenli asetilenli howa garyndylary uçgundan partladylýarlar. Suwda kyn ereýär, uly bolmadyk basyşda ($1,2 \div 1,5 \text{ MPa}$) asetonda gowy (300 göwrüme çenli) ereýär we şeýle görnüşde howpsuzdyr.

Suwuň kalsiý karbidine bolan täsiri häli-häzire çenli asetileni almagyň giňden ýaýran usullarynyň biri bolup galýar:



Asetileniň alnyşynyň täze, häzirki zaman usuly uglewodorodlaryň, esasan hem, metanyň pirolizinden (ýokary temperaturalardaky öwrülişiklerinden) ybaratdyr:

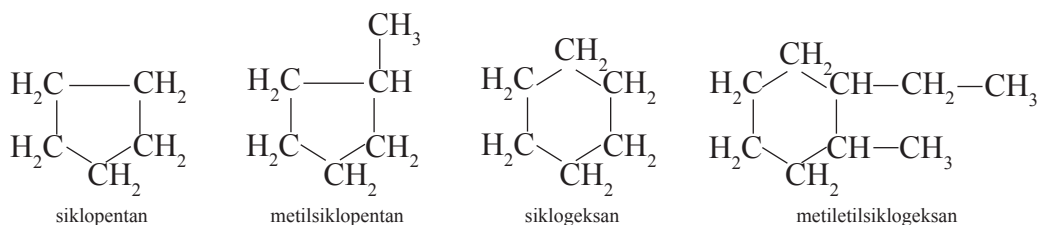


Asetilen hem, etilen ýaly, möhüm himiki çig maldyr. Ondan uksus aldegi, etil spirti, uksus kislotasy, sintetiki kauçuklar, plastiki massalar we beýleki önümler alynýarlar.

§ 12.5. Predel sikliki (alisikliki) uglewodorodlar

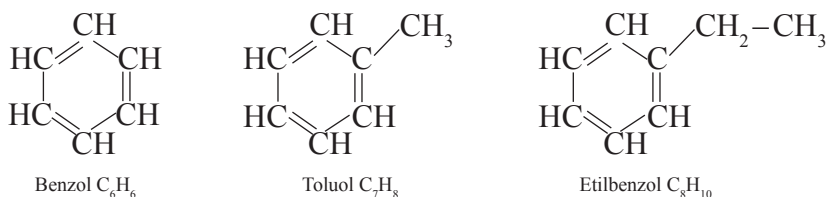
Uglerod zynjyrlary siklieri emele getirýän, aromatiki häsiýete eýe bolmadyk uglewodorodlary alisikliki (ýagny alifatiki, sikliki) uglewodorodlara degişlidirler. Bu uglewodorodlaryň molekulasynda uglerod atomlary açyk zynjyrlý predel uglewodorodlaryň, parafinleriň molekulalaryndaky ýaly ýönekeý σ -baglanyşyklar arkaly baglanyşýarlar, bu bolsa, olary predel uglewodorodlara meňzeş edýär. Şonuň üçin hem, şeýle sikliki uglewodorodlar *sikloparafinler** ady bilen hem bellidirler we alisikliki birleşmeler degişlidirler. Olar C_nH_{2n} umumy formula arkaly aňladylsalar-da, gomologlar dälidirler, çünki häsiýetleri boýunça düýpli tapawutlanýarlar.

Sikloalkanlaryň mysallary aşadaky bolup bilerler:



§ 12.6. Aromatiki uglewodorodlar

Aromatiki hataryň sikliki uglewodorodlary örän wajyp toparý emele getirýärler; olardan iň ýönekeýleri umumy C_nH_{2n-6} formula laýyk gelýän *benzol* C_6H_6 we onuň gomologlarydyr, meselem, *toluol* (metilbenzol) $C_6H_5-CH_3$ we *etilbenzol* $C_6H_5-CH_2CH_3$, olaryň gurluşy, adatyça, aşadaky strukturalaýyn formulalar arkaly aňladylýar:

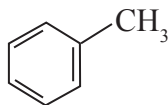


Bu birleşmeleriň ählisinde alty sany uglerod atomyndan ybarat bolan aýratyn sikliki toparlanyş, *benzol aromatiki ýadrosy* bardyr. Gezekli-gezeginde gelýän üç sany ikileýin we üç sany ýönekeý baglanyşyklary bolan benzol ýadrosynyň gurluş formulasy nemes himigi A. Kekule tarapyndan heniz 1865-nji ýylda teklipl edilipdi. Ýazylmasy ýönekeý bolar ýaly, benzol halkasy aşadaky ýaly şekillendirilýär:

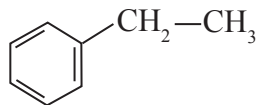
* Sistemalaýyn IUPAC nomenklaturasy boýunça, *sikloalkanlar* diýilýär.




Benzol



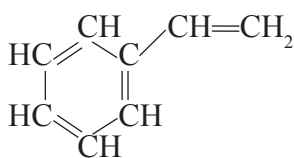
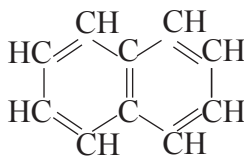
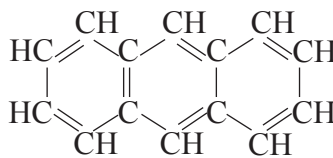
Metilbenzol



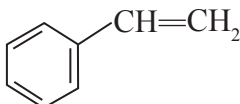
Etilbenzol

Benzolyň benzol ýadrosynyň islendik uglerod atomyndan wodorod atomy aýrylanda emele gelýän bir walentli radikaly – C_6H_5 ýa-da  – *fenil* diýlip atlandyrylýar.

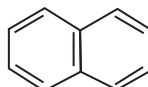
Gapdal zynjyrlarynda ikileýin baglanyşyklar bolan aromatiki uglewodorodlar, meselem, *stiol*, şeýle hem aromatiki ýadrolaryň birnäçesini özünde saklaýan *köp-ýadroly* aromatiki uglewodorodlar, meselem, naftalin we antrasen, hem bardyrlar:

Stiol C_8H_8 Naftalin $C_{10}H_8$ Antrasen $C_{14}H_{10}$

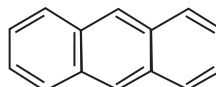
ýa-da ýönekeýleşdirilende



Stiol

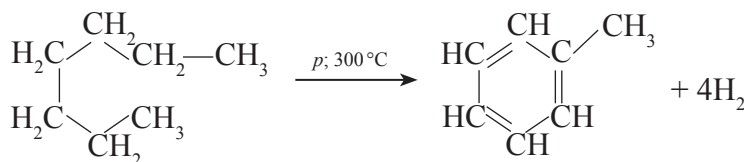


Naftalin



Antrasen

Aromatiki uglewodorodlar daş kömri kokslananda alnan daş kömür smolasyn-da bolýar. Olaryň beýleki bir wajyp çeşmeleri käbir aromatiki uglewodorodlary köp saklaýan nebitlerdir. Aromatiki uglewodorodlara bolan zerurlyklary ödemek üçin, olar nebitiň alisiklikli uglewodorodlaryny katalitiki aromatizirmek arkaly hem alynýar. Meselem, katalizatoryň gatnaşmagynda geptandan toluol C_7H_{16} alynýar:



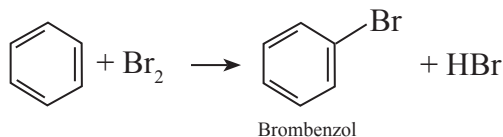
Aromatiki uglewodorodlar we olaryň önümleri plastmassalary, sintetiki boýaglary, dermanlary we partlaýjy maddalary, sintetiki kauçuklary, ýuwujy serişdeleri almakda giňden ulanylýar.

Benzolyň we benzol ýadrosyny özünde saklaýan ähli birleşmeleriň *aromatiki birleşmeler* diýlip (XIX asyryň başynda) atlandyrylmaklarynyň sebäbi, bu hataryň ilkinji öwrenilen wekilleri tebigy hoşboý ysly (aromatly) maddalardan bölü-

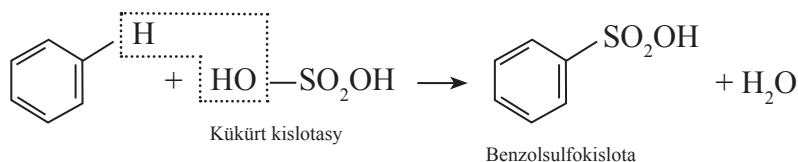
nip alnypdy. Indi bolsa, bu hatara ýakymly ysy bolmadyk, ýöne *aromatiki häsiýetler* diýlip atlandyrylýan himiki häsiýetleriň kompleksine eýe bolan köp sanly birleşmeler degişlidirler.

Birleşme reaksiýasy benzol üçin mahsusy däl, oňa we beýleki aromatiki birleşmelere, benzol ýadrosyndaky wodorod atomlaryny çalyşma reaksiýasy mahsusdyr. Aşakda şol reaksiýalaryň in wajyplary getirildi:

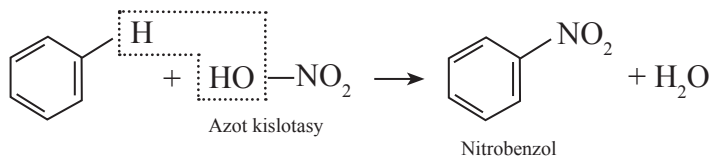
Galogenleşme reaksiýasy. Brom ýa-da hlor täsirleşende (katalizatorlaryň gatnaşmagynda) *galogen önümleri* emele gelýärler:



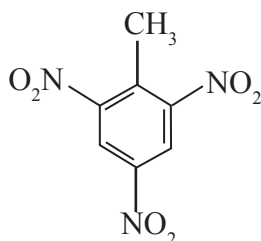
Sulfirleme reaksiýasy. Konsentirlenen kükürt kislotasy täsirleşende (gyzdyrylanda) *sulfokislotalar* emele gelýärler:



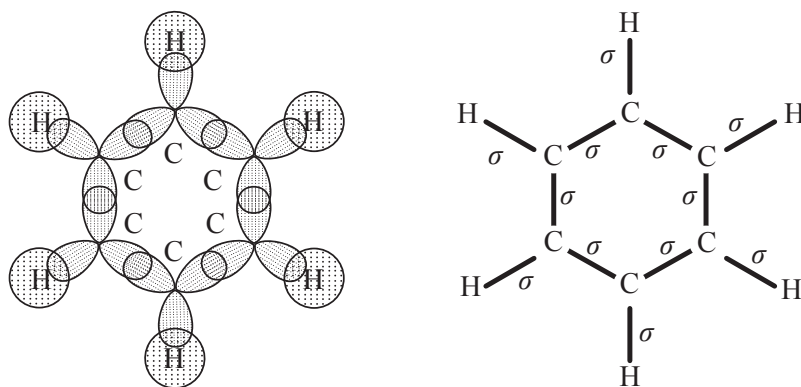
Nitrirleme reaksiýasy. Konsentirlenen azot kislotasynyň täsirleşende (konsentirlenen H_2SO_4 -üň gatnaşmagynda) *nitrobirleşmeler* emele gelýärler:



Toluoly nitrirlemek arkaly partlaýjy madda *trinitrotoluol* (*trotil* ýa-da *tol*) alynýar:



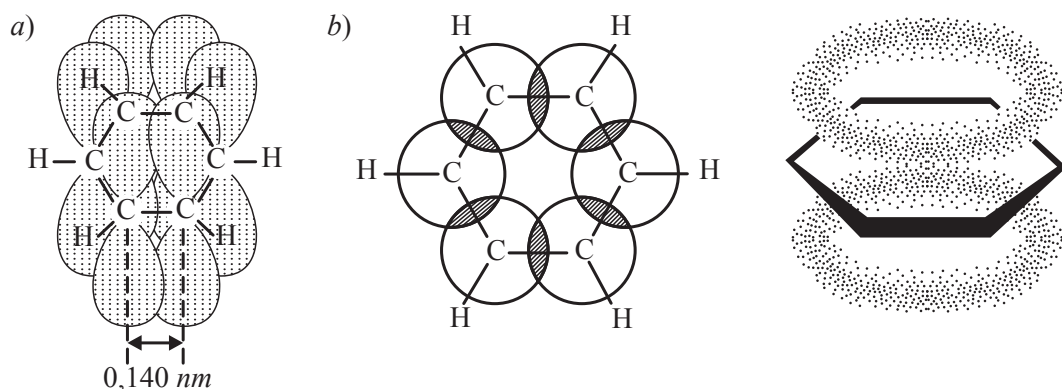
Beýleki aromatiki (düzüminde üç ýa-da ondan hem köp *nitrotopar* – NO_2 saklaýan) *polinitrobirleşmeleriň* köpüsi hem partlaýjy maddalar hökmünde ulanylýarlar.



12.8-nji surat. Benzolýň molekulasynda σ -baglanyşyklaryň emele gelşiniň gurluşy

Benzolýň gurluşy. Benzol halkasynda ýönekeý baglanyşyklar bilen gezekli-gezegine gelýän adaty ikileýin baglanyşyklaryň ýokdugyny we C-atamlaryň arasyndaky ähli baglanyşyklaryň deň bahalydygyny tejribeler görkezýärler. Olaryň her biriniň uzynlygy ýönekeý C–C baglanyşygyň uzynlygy ($0,154 \text{ nm}$) bilen beýleki (aromatiki däl) birleşmelerdäki ikileýin C=C baglanyşygyň uzynlygynyň ($0,134 \text{ nm}$) arasyndaky aralyk baha ($0,140 \text{ nm}$) eýedir.

Benzol halkasyndaky uglerod atamlarynyň her biri sp^3 -gibridleşme ýagdaýda saklanýarlar we iki sany goňşy uglerod atamlary bilen bir wodorod atomynyň arasyndaky σ -baglanyşygyň emele gelmegine üç sany walent elektronyny harçlaýar. Şunlukda, alty sany uglerod atamlarynyň hemmesi we C–C hem-de C–H σ -baglanyşyklaryň ählisi bir tekizlikde ýatýar (12.8-nji surat). Uglerod atamlarynyň her biriniň dördünji walent elektronynyň buludy (ýagny gibridleşmä gatnaşmaýan p -elektronyň buludynyň) göwrümleýin sekizlik («gantel») formasy bardyr we benzol halkasynyň tekizligine perpendikulýar ýagdaýda oriýentirlenýär. Şeýle



12.9-njy surat. Benzolýň molekulasynda p -elektron bulutlaryň örtülişleriniň gurluşy

p-elektron bulutlaryň her biri iki sany goňşy uglerod atomlarynyň *p*-elektron bulutlary bilen halkanyň tekizliginiň ýokarsynda we aşagynda örtülişýärler. Bu örtülişme 12.9-njy *a* suratda, halkanyň tekizligine bolan proyeksiýasynda bolsa, 12.9-njy *b* suratda görkezilýär. Benzolyň molekulasynda π -bulutlarynyň dykzlygy ähli C–C baglanyşyklaryň arasynda deňölçegli paýlanylandyr. Başgaça aýdylanda, π -elektronlaryň altysy hem halkanyň ähli uglerod atomlary tarapyndan umumylaşdyrylýar we bitewi halkalaýyn bulut (*aromatiki elektron sekstetini*) emele getirýärler. Aromatiki baglanyşyklaryň benzol ýadrosynyň mahsusy (aromatiki) häsiýetlerini şertlendirýän deňbahalylygy (deňleşenligi) hut şunuň bilen düşündirilýär. Benzoldaky π -elektronlaryň deňölçegli paýlanylmagy we baglanyşyklaryň deňleşenligi kähalatlarda aşakdaky ýaly şekillendirilýär:

§ 12.7. Uglewodorodlaryň galogen önümleri

Galogen önümler diýlip, uglewodorodyň molekulasynda wodorodyň bir ýa-da birnäçe atomlaryny galogenleriň atomlaryna çalşylmagynyň önümleri hökmünde garalýan birleşmelere aýdylýar. Aşakda şeýle birleşmeleriň mysallary getirilýär.

Metilendihlorid H_2CCl_2 (*hlorly metilen, dihlormetan*) gaýnama temperaturasy 40,1 °C bolan suwuklykdyr; erediji hökmünde ulanylýar.

Hloroform $CHCl_3$ (*trihlormetan*) – suwuklyk ($t_{\text{gaýnama}} = 61,2^\circ\text{C}$); hirurgiki operasiýalarda narkoz (huşdan gideriji) we erediji hökmünde ulanylýar.

Dörthlorly uglerod CCl_4 (*tetrahlormetan*) – ýanyjy däl agyr suwuklyk ($t_{\text{gaýnama}} = 76,8^\circ\text{C}$); ösümlüklerden ýaglar bölünip alnanda, erediji hökmünde, matalardan ýag tegmillerini aýyrmakda, ýangyn söndürilende ulanylýar.

Diiftordihlormetan CF_2Cl_2 (*freon-12*), gaýnama temperaturasy 29,8 °C bolan suwuklyk. Zäherli däl, otag temperaturasynda metallar bilen täsirleşmeýär. Bugaranda ýylylygyň köp mukdary siňdirilýär. Sowadyjylarda (beýleki *freonlar* – poliflorhloruglewodorodlar ýaly) sowadyjy agent, şeýle hem aerozollary emele getirmekde erediji hökmünde ulanylýar.

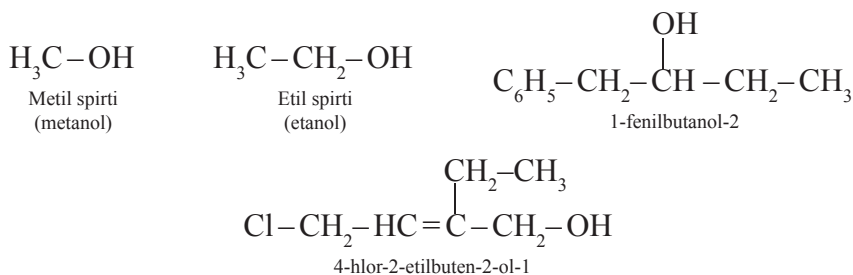
Winilhlorid $H_2C=CH-Cl$ (*hlorly winil*), etilen önümidir. Reňksiz gaz, hloriglyk wodorodyň asetilene birikdirilmegi arkaly alynýar. Ýeňil polimerleşýär, poliwinilhloridi almakda ulanylýar.


Tetraftoretilen $F_2C=CF_2$ reňksiz gaz. Freon-22-niň (HCF_2Cl) pirolizinde alynýar. Ftoroplast almakda peýdalanylýar.

Uglewodorodlaryň galogenönümleriniň käbirleri: *awuly himikatlaryň* zyýanly mör-möjeklere we ösümlüklere zyýan ýetirýän kesellere garşy göreşmekde ulanylýan serişdeleriň, degişlilikde, *insektisidleriň* we *fungisidleriň* düzümine girýär.

§ 12.8. Spirtler we fenollar

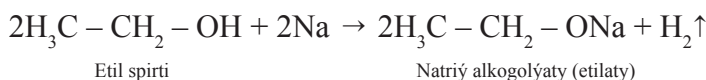
Spirtler diýlip, düzüminde gidroksil topary ýa-da ýöne gidroksil diýlip atlandyrylýan $-OH$ -topary (ýa-da onuň birnäçesini) özünde saklaýan uglewodorodlaryň önümlerine aýdylýar*.



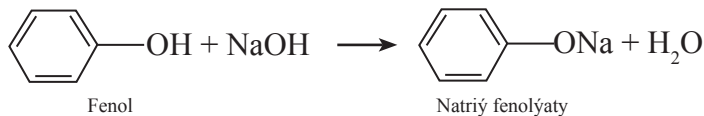
Aromatiki uglewodorodlaryň benzol ýadrosynda $-OH$ topary bolan önümlerine *fenollar* diýilýär. Meselem, fenol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ (ýa-da  $-\text{OH}$) – benzolyň (C_6H_6) önümi – fenollar toparynyň iň ýönekeý wekilidir.

Suwuň molekulasyňa meňzeşlikde, pes spirtleriň molekulalary özara wodorod baglanyşyklary bilen baglanyşandyr. Şonuň üçin hem, olar assosirlenen suwuklyklar bolup, olaryň gaýnama temperaturalary, uglewodorodlaryňka garanda, has ýokarydyr. Fenollar adaty şertlerde, adatça, kristalliki ýagdaýda bolýarlar.

Spirtleriň we fenollaryň umumy häsiýetleri, olaryň gidroksil toparlarynyň wodorod atomynyň hereketlilikidir. Meselem, spirte aşgar metal täsir etdirilende bu wodorod atomy aşgar metal tarapyndan gysylp çykarylýar we *alkogolyatlar* diýlip atlandyrylýan, gaty, spirtde ereýän birleşmeler alynýar, meselem:



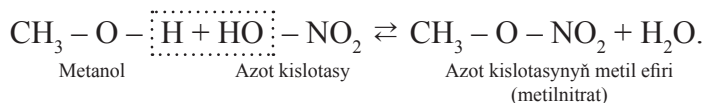
Fenollarda aromatiki benzol ýadrosynyň täsiri astynda gidroksil toparynyň wodorod atomynyň hereketliliği has ýokarydyr. Olar metalliki önümleri, *fenolyatlary* we diňe bir aşgar metallaryň däl-de, eýsem, spirtlerden tapawutlylykda, aşgarlar (gidroksidler) täsirleşende hem emele getirýärler:



Fenolyatlar, alkogolyatlardan tapawutlylykda, suwuň täsir etmegi bilen dargamaýarlar. Fenol fenolyatdan, hatda kömür kislotasy tarapyndan gysylp çykarylýar.

* IUPAC nomenklaturasyna laýyklykda uglewodorodyň adynyň yzyna *-ol* goşulmasy dakylýar.

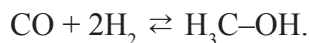
Spirtler we fenollar kislotalar bilen täsirleşip, *çylşyrymly efirleri* emele getirýärler, meselem:



Spirtleriň we fenollaryň organiki kislotalar bilen emele getirýän *çylşyrymly efirleri* aýratyn gyzyklanma döredýär.

Spirtler has ýeňil okislenýärler. Şunlukda, aldegidler ýa-da ketonlar emele gelýärler.

Metil spirti ýa-da *metanol* $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ – reňksiz suwuklyk (gaýnama temperaturasy $64,5^\circ\text{C}$). *Örän zäherli*: az mukdarda kör edýär, köp mukdarda ölüm howpludyr. Ol köp mukdarda ýokary basyşda ($20 \div 30 \text{ MPa}$) we temperaturada (400°C) hem-de katalizatoryň ($\sim 90\% \text{ ZnO}$ we $10\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$) gatnaşmagynda aşakdaky reaksiýa boýunça uglerod (II) oksidinden we wodoroddan sintez arkaly alynýar:



Metil spirti agajyň gury kowulmagynda emele gelýär, şonuň üçin hem, oňa agaç spirti hem diýilýär. Ol erediji hökmünde, beýleki organiki maddalary almakda (organiki sintezde) giňden ulanylýar.

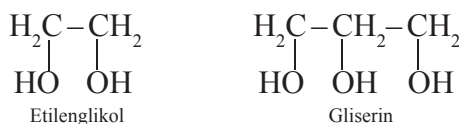
Etil (çakyr) *spirti* ýa-da *etanol* $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ($t_{\text{gaýnama}} = 78,4^\circ\text{C}$) – organiki sintezde ilki başda alynýan örän wajyp maddalarynyň biridir. Ony almak üçin gadyndan bári gant pisint maddalardan, meselem, üzüm gandyndan ýa-da glýukozadan peýdalanylýar: glýukoza «maýa turşusy» tarapyndan işlenilip çykarylýan fermentleriň (enzimleriň) täsiri astynda ýüze çykýan «turşatmanyň» netijesinde etil spirtine öwrülýär:



Etil spirtini sintetiki ýol bilen (katalizatoryň gatnaşmagynda) etilenden hem alsa bolýar:

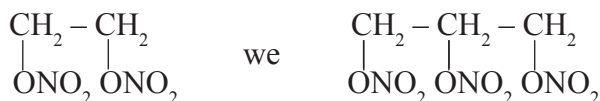


Molekulasynda bir gidroksil topary bolan spirtlerden (*bir atomly spirtlerden* ýa-da *alkogollardan*) başga-da, molekulasy birnäçe gidroksil toparlaryny saklaýan spirtler (*köp atomly spirtler*) hem bardyr. Şeýle spirtleriň mysaly hökmünde iki atomly spirti, *etilenglikoly* we üç atomly spirti, *gliserini* getirse bolar:



Etilenglikol we gliserin, islendik gatnaşykda suw bilen garyşýan, ýokary temperaturada gaýnaýan süýji tagamly suwuklyklardyr. Etilenglikol *antifrizler* diýlip atlandyrylýan doňma temperaturasy pes, gyş döwürlerinde awtomobil we awiasiýa motorlarynyň radiatorlarynda sowadyjy suwuň ýerini tutýan maddalaryň düzümi bölegi hökmünde ulanylýar. Etilenglikolyň suwly (58%) ergini diňe (minus) – 50 °C-de doňýar. *Etilenglikoly içmek bolmaýar: ol güýçli awudyr.*

Etilenglikolyň we gliseriniň azotturşy efirleri:



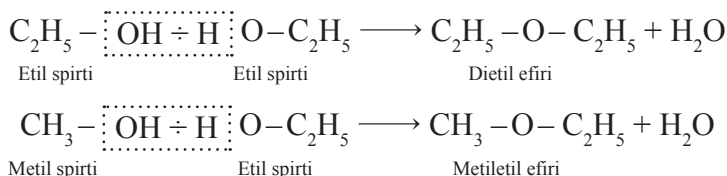
güýçli partlama häsiýete eýe bolup, dinamitler taýýarlananda ulanylýar.

Fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$ – reňksiz kristaldyr ($t_{\text{ereme}} = 41^\circ\text{C}$). Tenolyň mahsusy ysly we antiseptiki (zyýansyzlandyryjy, zyýanly mikroorganizmleriň ösüşini basyp ýatyran) häsiýetleri bardyr. Fenolyň gidroksil toparynyň wodorod atomynyň kislotä häsiýetleri, spirtleriňkidäkä garanda, has güýçli ýüze çykarylýar; bu toparyň wodorod atomynyň metal bilen ýeriniň çalşylmagy diňe bir aşgar metallary bilen däl-de, eýsem, aşgarlaryň täsiri netijesinde amala aşyrylyp bilner. Şonuň üçin hem, fenola *karbol kislotasy* hem diýilýär.

Fenol daş kömür smolasynyda bolýar, şeýle hem ol sintez ýoly arkaly benzoldan alynýar. Köp mukdarda ol dermanlyk maddalaryň, boýaglaryň, plastiki massalaryň (penoplastlaryň) sintezine, nebit çalgı ýaglarynyň arassalanmagyna harçlanýar.

§ 12.9. Ýönekeý efirler

Ýönekeý efirler diýlip, molekulasy kislorod atomy bilen baglanyşan iki sany uglewodorod radikallaryndan ybarat bolan organiki birleşmelere aýdylýar. Olar, adatyça, bir ýa-da dürli spirtleriň iki molekulasyndan suwuň molekulasyny katalitiki (katalizatoryň gatnaşmagynda) aýyrmak arkaly alynýar. Meselem:



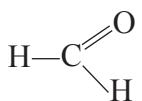
Ýönekeý efirleriň aglabasy, suwda eremeýär diýen ýaly suwuklyklardyr. Olar himiki taýdan ýeterlik derejede inertiýe eýe: spirtlerden tapawutlylykda, olaryň hereketli wodorod atomynyň ýokdugy sebäpli, metalliki natriý bilen reagirleşmeýärler; çylşyrymly efirlerden tapawutlylykda bolsa, gidrolize sezewar bolmaýarlar.

Ýönekeý efirlerden iň wajyplarynyň biri dietil efiridir ($C_2H_5)_2O$ – mahsusy ysly, $35,6^\circ C$ -de gaýnaýan, ýeňil hereketli suwuklykdyr. Ol erediji hökmünde giňden ulanylýar, lukmançylykda (medisinada) bolsa, narkoz (anesteziýa, huşdan gideriji) we käbir dermanlaryň düzümi bölegi hökmünde ulanylýar.

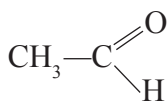
§ 12.10. Aldegidler we ketonlar

Bu birleşmelerin molekulasında iki valentli karbonil topary >C=O bardyr.

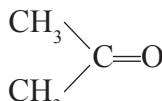
Aldegidlerde ol bir H atomy we bir uglewodorod radikalý* bilen, ketonlarda bolsa, iki sany uglewodorod radikalý bilen baglanyşýar:



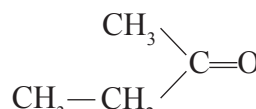
Garynja aldegid
(formaldegid)



Uksus aldehidi
(asetaldehid)

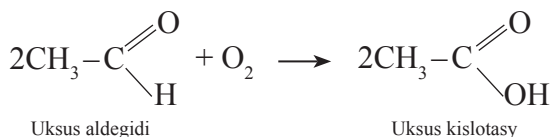


Dimetilketon
(aseton)

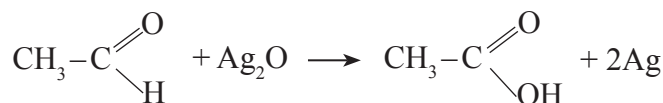


Metiletilketon

Aldegidlerde we ketonlarda karbonil toparynyň bolmagy olaryň häsiýetleriniň meňzeşligini şertlendirýär. Özboluşly *aldegid* funksional topary $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—H} \end{array}$ (ýa-da —CH=O) wodorodynyň hasabyna aldegidler karbon kislotasyna öwürülip, ýeňillik bilen okislenýärler. Meselem, uksus aldegidi okislenende senagatda we hojalykda giňden ulanylýan uksus kislotasy (sirke)emele gelýär.

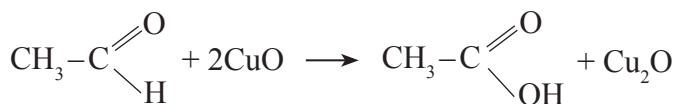


Ýeňil okislenýändigi sebäpli, aldegidler güýçli gaýtaryjylar bolup hyzmat edýär; ketonlaryň okislenmesi has kynrak geçýär. Meselem, aldegidler kümüş (I) oksidini kümüş metalyna çenli



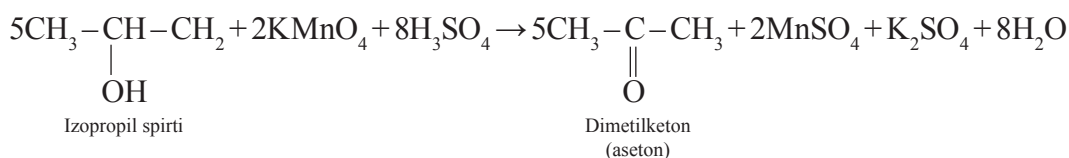
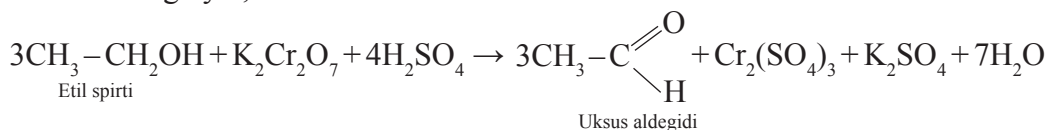
(*kümüş aýnasy reaksiýasy* – kümüş gabyň diwarlaryna aýna emele getirip, çökýär)
we mis (II) oksidini mis (I) oksidine çenli gaýtarýarlar:

* Garynja aldegidinde karbonil topary iki sany wodorod atomy bilen baglanyşýar.

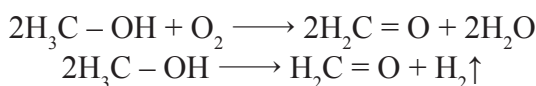


Ketonlar bu şertlerde okislenmeýärler, şonuň üçin hem, reaksiýalaryň ikisi-de aldegidleri ketonlardan tapawutlandyryan hil reaksiýalary* hökmünde ulanylýarlar.

Aldegidler we ketonlary degişli spirtlerden alsa bolýar: şunlukda, olaryň uglerod skeleti üýtgemeyär, karbonil topary bolsa, gidroksid toparyny saklaýan uglerodda emele gelýär, meselem:

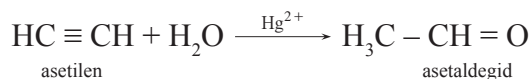


Garynja aldegidi ýa-da *formaldegid* $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ – ýiti ýakymсыз ysly, suwda gowy ereýän gazdyr. Onuň antiseptiki, şeýle hem eýleşýji häsiýeti bardyr. Formaldegidiň suwly (adatça, 40%-li) ergini *formalin* diýlip atlandyrylýar; ol dezinfeksiýada, anatomiýa preparatlary konserwirlemekde, tohumlary ekilmezinden öň işlemekde we ş.m. giňden ulanylýar. Öndürilýän formaldegidiň lomaý bölegi fenolformaldegid smolalaryny almaklyga harçlanylýar. Formaldegid metil spirtinden katalizatoryň gatnaşmagynda ony howanyň kislorody bilen okislendirmek ýa-da degidrirleme (wodorody aýyrmak) arkaly alynýar:



Bu reaksiýalar metil spirtiniň buglary (birinji ýagdaýda howa bilen garyndysyny) gyzdýrylan katalizatoryň üstünden goýberilende hem geçýärler.

Uksus aldegidi ýa-da *asetaldegid* $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$ çüýrän almanyň ysyny ýatladýan mahsusy ysly, ýeňil gaýnaýan reňksiz suwuklyk (gaýnama temperaturasy $t_{\text{gaýn}} = 21^\circ\text{C}$); suwda gowy ereýär. Senagatda ol simabyň (II) duzlarynyň katalizator hökmünde gatnaşmagynda asetilene suwy birikdirmek arkaly alynýar:



* Bu reaksiýalar üçin, adatça, kümüş (I) oksidini onuň reňksiz suwly ammiakdaky ergininden peýdalanylýar: şeýle erginiň düzüminde $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ kompleks birleşme bolýar. Mis (II) oksidi onuň çakyr kislotaly kompleksiniň aşgar ergini (Feling suwuklygy – gök ergin) alynýar: mis (I) oksidi gyzyň çökündi görnüşinde çökýär, şunlukda, gök reňki ýitip gidýär.

Soňra uksus aldegid okislendirilip, uksus kislotasy alynýar; bu aldehyd beýleki sintezleriň köpüsi üçin peýdalanylýar.

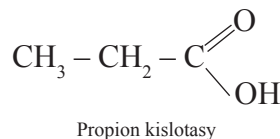
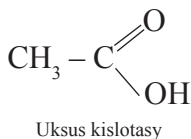
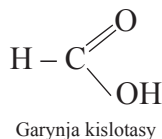
Aseton ýa-da dimetilketon, $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ – mahsusy ysly, reňksiz suwuklykdyr (gaýnama temperaturasy $56,2^\circ\text{C}$); ol suw bilen islendik gatnaşykda garyşýar. Ol organiki birleşmesiniň örän gowy eredijisidir. Lak, örtgi-boýag senagatynda, emeli süýümleriň käbir görnüşleriniň, döwürlemeýän organiki aýnalaryň (pleksiglaslaryň), kino plýonkasynyň, tüssesiz därileriň önümçiliklerinde, asetileni (ballonda) eretmek üçin giňden ulanylýar.

Aseton, organiki birleşmeleriň käbiriniň sintezinde başdaky madda bolup hem hyzmat edýär.

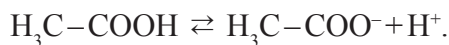
§ 12.11. Karbon kislotalary

Bu birleşmeler olaryň molekulasynda *karboksil toparynyň* (*karboksiliň*)

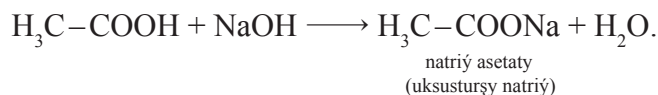
– $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ ýa-da ýönekeý görnüşde $-\text{COOH}$ funksional toparyň bolmagy bilen häsiýetlendirilýär. Olara mysal hökmünde aşadaky kislotalary getirse bolar:



Getirilen formulalardan çylşyrymly karboksil toparyň karbonil we gidroksil – OH toparlaryň utgaşmasydygy görünýär. Gidroksil topary karbonil toparynyň täsiri astynda spirtlerdäki gidroksil toparadan düýpli tapawutlanýar we onuň düzümine girýän wodorod suwly erginlerde kation (proton H^+) görnüşinde üzülip aýrylýar; karbon kislotalary elektrolitiki dissosiasıya sezewar bolýarlar, meselem:



Bu kislotalar esaslar bilen duzlary emele getirýärler:




Karbon kislotalary gowşak kislotalardyr, şonuň üçin hem, olaryň duzlary gaýdymly gidrolize sezewar bolýarlar. Molekulardaky karboksil toparlaryň sanyna baglylykda karbon kislotalary bir esaslylara, iki esaslylara we ş.m. bölünýärler.

Organiki däl (mineral) kislotalar ýaly, karbon kislotalary hem spirtler bilen çylşyrymly efirleri emele getirýärler. Şeýle görnüşde olar tebigy önümlerde duş gelýärler.

Uksus kislotalasy $\text{H}_3\text{C} - \text{COOH}$ (suwsuz) – ýiti gyjyndyryjy ysly suwuklyk (gaýnama temperaturasy 118°C); $+16,7^\circ\text{C}$ -de ol görnüşini boýunça buzy ýada salýan kristalliki massa (100%-li ýa-da «buz» uksus kislotalasy) görnüşde doňýar. Suw bilen islendik gatnaşykda garyşýar. Iýmite goşulýar we konserwirleýji serişde hökmünde giňden ulanylýar. Satuwa ol 80%-li iýmit uksus kislotalasy (uksus essensiýasy) we 9%-li (uksus) suw ergini görnüşinde barýar. Uksus kislotalasy sintezleriň köpüsünde we erediji hökmünde hem ulanylýar. Häzirki döwürde iýmit we tehniki uksus kislotalaryny, esasan, asetilenden sintez arkaly oňa suwy birikdirip, soňra emele gelen uksus aldegidini okislendirilip alynýar.

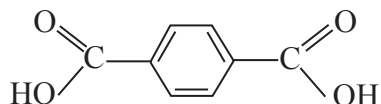
§ 12.12. Ýokary ýag kislotalary

Olara düzüminde 16, 18 we ondan hem köp C-atomlary, uglerod atomlarynyň açyk zynjyry bolan predel we predel däl karbon kislotalary degişlidirler; şeýle kislotalar tebigy ýaglaryň düzümine girýärler. Wajyp predel kislotalara *palmitin kislotalasy* $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$ we *stearin kislotalasy* $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$, şeýle hem predel däl kislota *olein kislotalasy* $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ degişlidirler. Ýokary predel kislotalar – mum görnüşli maddalardyr, predel däl kislotalar bolsa (ösümlik ýaglaryny ýatladýan) suwuklyklardyr. Ýokary ýagly kislotalaryň natriý we kaliý duzlaryna *sabynlar* diýilýär (meselem, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ – natriý stearaty, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$ – kaliý palmitaty we ş.m.). Natriý sabynlary gaty, kaliý sabynlary bolsa suwuk görnüşde bolýarlar.

Benzoý kislotalasy $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ ýa-da  $-\text{COOH}$ – aromatiki hataryň iň ýönekeý bir esasly kislotalasydyr (ereme temperaturasy $121,5^\circ\text{C}$). Reňksiz kristallar (plastinkalar). Antiseptik. Iýmit önümlerini konserwirlemekde, şeýle hem organiki sintezleriň köpüsünde ulanylýar.

Turşuja (şawel kislotalasy) $\text{HOOC}-\text{COOH}$ -nyň ýönekeý iki esasly karbon kislotalasy. Kristalliki madda (suwsuz – ereme temperaturasy 189°C ; digidrat $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – ereme temperaturasy $101,5^\circ\text{C}$), suwda ereýär, zäherli. Turşy kaliý duzy hökmünde ösümlikleriň köpüsünde bolýar. Matalar boýalanda peýdalanylýar.

Tereftal kislotalasy $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ – aromatiki hataryň iki esasly karbon kislotalasy. Onuň gurluş formulasy:

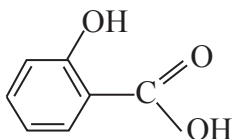


Tereftal kislotasyndan we etilenglikoldan sintetiki süýüm – lawsan alynýar.

Süýt kislotasy $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ garyşan funksiýaly birleşmeleriň mysaly bolup hyzmat edip biler.

Kislotanyň we spirtiň häsiýetlerini ýüze çykarýar (spirt-kislota). Ol aýratyn bakteriýalar tarapyndan gantly maddalaryň süýtturşy aýamagynda emele getirilýär (turşy süýtde, duza ýatyrylan kelemiň şerebesinde, silosda bolup bilýär).

Salisil kislotasy $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ süýt kislotasynyň aromatik hatardaky analogydyr. Onuň gurluşy:

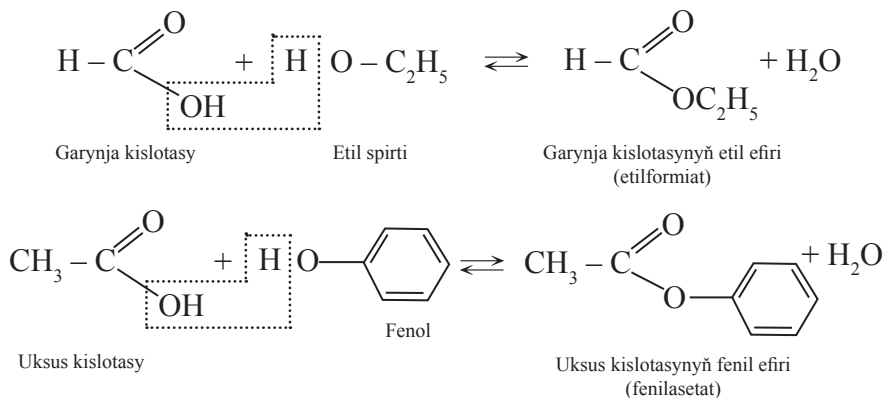


Ol garyşan funksiýaly birleşmelere degişli bolup, kislotanyň we fenolyň häsiýetlerini ýüze çykarýar (fenol-kislota). Antiseptik. Derman maddalar (aýratyn hem onuň duzlary we efirleri) hökmünde, şeýle hem sintezleriň köpüsinde peýdalanylýar.

§ 12.13. Karbon kislotalarynyň çylşyrymly efirleri. Ýaglar

Karbon kislotalarynyň spirtler ýa-da fenollar bilen özaratäsiriniň önümleri *çylşyrymly efirlerdirler*. Meselem:

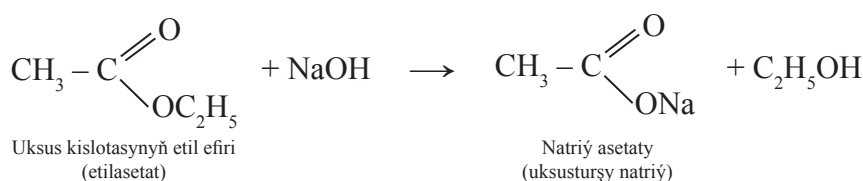
Kislota bilen spirtlerden (ýa-da fenoldan) çylşyrymly efirleriň emele gelme reaksiýasyna *eterifikasiýa* diýilýär. Ol wodorod ionlary tarapyndan katalizirlenýär, şonuň üçin hem, mineral kislotalaryň gatnaşmagynda onuň tizligi artýar.



Çylşyrymly efirler suwda eremeýärler (ýa-da eremeýär diýen ýalydyrlar), ýöne organiki eredijilerde ereýärler. Olaryň erginleri elektrik toguny geçirmeýärler.

Ýönekeý efirlerden tapawutlylykda, çylşyrymly efirler, uly ýa-da kiçi tizlikde dargadylýarlar, ýene-de kislotany we spirti emele getirmek bilen *gidrolize* sezewar bolýarlar. Şonuň üçin hem, ýokarda getirilen reaksiýalardan görnüşi ýaly, eterifikasiýa prosesi gaýdymlydyr we dinamiki deňagramlylyk ýagdaýyna çenli baryp ýetýär. Islendik katalizator ýaly, wodorod ionlary diňe bir eterifikasiýa reaksiýasyny däl, eýsem, oňa ters bolan gidroliz reaksiýasynyň hem tizligini artdyrýar; şeýlelikde, mineral kislotanyň gatnaşmagynda eterifikasiýa prosesinde deňagramlylyk ýagdaýyna has çalt ýetilýär.

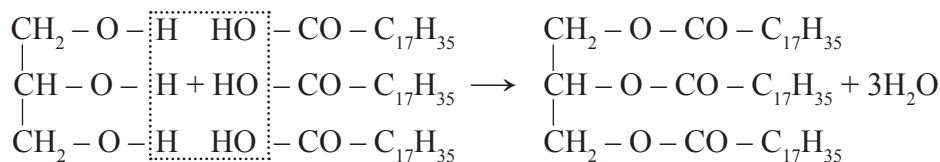
Çylşyrymly efirleriň gidrolizi gidroksid-ionlar tarapyndan güýçlendirilýär. Aşgarlar bilen gyzdyrylanda çylşyrymly efirler spirtiň we kislota duzunyň emele gelmegi bilen dargaýarlar.



Çylşyrymly efirleriň aşgarlaýyn gidroliz reaksiýasyna *sabyňlaşma reaksiýasy* diýilýär.

Karbon kislotalarynyň we predel spirtleriň çylşyrymly efirleriniň aglabasynyň ýakymly ysy bar we güllere, ir-iýmişlere ýakymly ys berip, ösümliklerde köp düş gelýär. Çylşyrymly efirleriň käbiri emeli taýýarlanylýar we «ir-iýmişler essensiýasy» ady bilen konditer önümlerini taýýarlamakda, yssy howada suwsuzlygyny gandyryýan içgileriň önümçiliginde, parfýumeriýada giňden ulanylýarlar. Uksusly izoamil efiri $\text{H}_3\text{CCOOC}_5\text{H}_{11}$ (armyt essensiýasy) selluloidi we beýleki plastmassalary erediji hökmünde peýdalanylýar.

Ýaglar. Tebigy mal we ösümlik ýaglary ýokary ýagly kislotalar bilen üç atomly spirt bolan gliserin tarapyndan emele getirilen çylşyrymly efirleriň garyndysydyrlar. Gliserin bilen stearin kislotasyndan çylşyrymly efiriň emele gelmegi aşakdaky ýaly geçýär:



Gaty ýaglaryň düzümine, esasan, predel (palmitin we stearin) kislotalaryň çylşyrymly efirleri, suwuk ösümlik ýaglarynyň düzümine bolsa, predel däl (olein) kislotasynyň çylşyrymly efiriniň düzümine girýärler. Wodorodyň täsirleşmeginde (nikeliň katalizator hökmünde gatnaşmagynda) suwuk ýaglar, wodorodyň predel

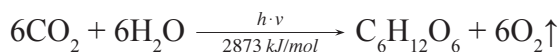
däl kislotanyň eterifisirlenen molekulasyndaky uglerod atomlarynyň arasyndaky ikileýin baglanyşyga birikmegi netijesinde gaty ýaglara öwrülýärler. Şeýle prosese ýagyň *gidrogenizasiýasy* ýa-da *gatamagy* diýilýär we ösümlik ýaglaryndan, meselem, iýmit *margarinini* almakda peýdalanylýar.

§ 12.14. Uglewodlar

Uglewodlar tebigy organiki birleşmeleriň iň wajyp we köp ýaýran toparydyr. Olara monosaharidler, disaharidler we polisaharidler degişlidirler.

Ýokary molekulýar uglewodlar (sellýuloza) ösümlik öýjükleriniň esasy daýanç materialy bolup durýar. Olaryň esasyndaky biopolimerler bizi geým (pagta, wiskoza), gurluşyk materiallary we ýangyç (agaç-odun), iýmit (saharoza – gýukoza we fruktoza, krahmal) bilen üpjün edýär.

Ösümliklerde uglewodlar uglerod dioksidinden we suwdan ösümlikleriň ýaşyl pigmentiniň – hlorofilliň gatnaşmagynda Gün energiýasynyň hasabyna amala aşýan çylşyrymly fotosintez reaksiýasynyň prosesinde emele gelýär:

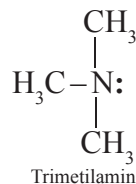
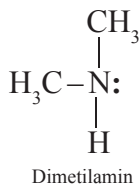
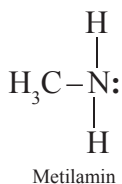
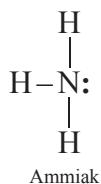


Sellýuloza ýa-da kletçatka ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_x – süýüm görnüşli madda – ösümlik öýjükleriniň esasy bölegidir, olarda $x \sim 3000$, ýöne $6000 \div 12000$ bolup biler.

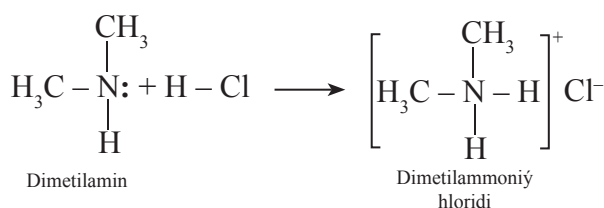
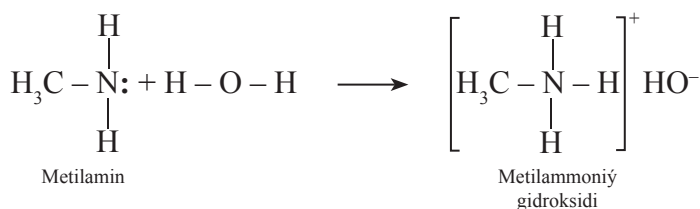
Sellýulozanyň ähmiýeti örän uludyr. Pagta süýüminiň ummasyz köp mukdary nah matanyň önümçiligine harçlanýar. Sellýulozadan kagyz we karton, himiki ýol bilen işlenende bolsa dürli önümleriň tutuş bir hatary: emeli süýümler (asetat, mis-ammiak usullary arkaly alynýan wiskoza), plastmassalar, laklar, tüssesiz дәriler, etil spirti we beýlekiler alynýar.

§ 12.15. Aminler

Bu organiki birleşmeler ammiagyň (H_3N) önümleridir. Olara ammiagyň molekulasyndaky wodorod atomlaryny birini, ikisini ýa-da olaryň ählisini uglewodorod radikallaryna çalyşma önümleri hökmünde garamak bolar:

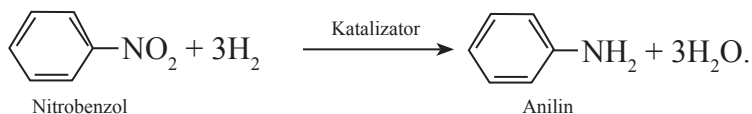


Aminler *organiki esaslardyr*. Ammiagyň molekulasyňa meňzeşlikde, olaryň molekulalarynyň azot atomyndaky erkin (bölünmedik) elektron jübütiniň hasabyna protonlary, meselem, olary suwuň ýa-da kislotalaryň molekulalaryndan ýolup alyp, birikdirip bilýärler. Suw bilen kompleks gidroksidleri, kislotalar bilen ammoniniň orny tutulan duzlary emele gelýär:



Düzümünde ýönekeý uglewodorod radikallary bolan ýag hatarynyň aminleri beloklaryň dargama önümlerinde duş gelýärler.

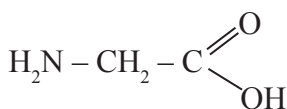
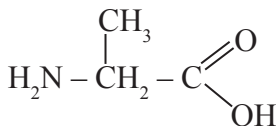
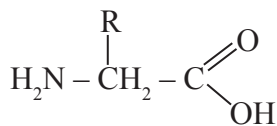
Senagatda uly ähmiýete düzüminde aromatiki uglewodorodlaryň radikallary bolan aromatiki *aminler* eýedir. Olardan iň wajyby *anilin* ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$). Ol katalizatoryň gatnaşmagynda nitrobenzoly gaýtaryp alynýar (N. N. Zinin, 1842):



Anilin we beýleki aminler dürli nitrobirleşmelerden birmeňzeş alynýar we köp sanly sintetiki boýaglaryň, derman maddalarynyň, fotoreaktiwleriň, plastmassalaryň, partlaýjy maddalaryň we beýleki möhüm materiallaryň önümçiliklerinde giňden ulanylýarlar.

§ 12.16. Aminokislotalar we beloklar

Ägirt uly biologiki ähmiýeti bolan *aminokislotalar* – garyşan funksiýaly birleşmelerdirler. Olarda bir wagtda hem aminlerdäki ýaly, aminotopar $-\text{NH}_2$, hem kislotadaky ýaly, karboksil topar bolýarlar. Mysal hökmünde aşakdaky birleşmelerde ýönekeý aminokislotalary getirip görkezýäris:

Aminouksus kislotasy
ýa-da glisinAminopropion
ýa-da alaninTebigy aminokislotalaryň
umumy formulasy

(bu ýerde R – uglewodorod radikaly; düzüminde dürli funksional toparlary saklap biler).

Belok maddalary ýa-da *beloklar* aminokislotalaryň molekulalaryndan düzülýär. Olar, tebigy ýokary molekulýar, düzüminde azot saklaýan organiki birleşmelerdirler. Beloklaryň molekulýar massalary 1500-den birnäçe millionlara baryp ýetýärler.

§ 12.17. Tebigy we sintetiki ýokary molekulýar birleşmeler (polimerler)

Ýokary molekulýar birleşmeler ýa-da *polimerler* diýlip uly (ýüzlerçe, münlerçe we millionlarça) molekulalary birmeňzeş ýa-da dürli molekulalaryň – *monomerleriň* biri-birleri bilen özaratäsirleşmegi we birikmegi netijesinde emele gelyän, gaýtalanýan *elementar zwenolaryň* (bölekleriň) köplüginden gurlan çylşyrymly maddalara aýdylýar.

Ýokary molekulýar birleşmeleriň emele gelmegine aşakdaky iki proses alyp barýar: a) *polimerizasiýa reaksiýasy* – bu prosesiň netijesinde pes molekulýar birleşmäniň (monomeriň) molekulalary molekulýar massasy monomeriňkiden bitin san esse uly bolan täze madda (polimer) emele getirip, kowalent baglanyşyklaryň kömegi bilen biri-birleri bilen birleşýärler; polimerizasiýa, esasan, ikileýin we üçleýin baglanyşykly birleşmelere mahsusdyr; b) *polikondensasiýa reaksiýasy*: polimeriň düzüminde iki ýa-da birnäçe funksional topary saklaýan pes molekulýar birleşmelerden, bu toparlaryň hasabyna suw, ammiak, kükürtwodorod, galogenwodorod we ş.m. ýaly maddalaryň bölünip çykmagy bilen bilelikde bolup geçýän emele gelme prosesidir; bu ýagdaýda polimeriň elementar zwenosynyň düzümi ilki başdaky monomeriň düzüminden tapawutlanýar.

Tebigy ýokary molekulýar birleşmeleriň mysaly hökmünde monosaharidiň (glýukozanyň) galyndylary bolan elementar zwenolardan düzülip gurlan *krahmal* we *sellýuloza*, şeýle hem elementar zwenolary aminokislotalaryň galyndylaryndan ybarat bolan *beloklar* hyzmat edip bilerler; bulara *tebigy kauçuklar* hem degişlidirler.

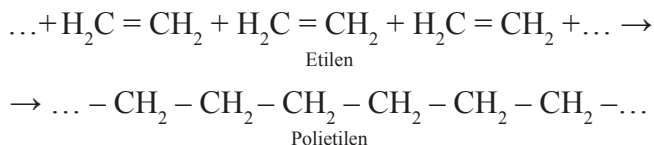
Soňky döwürlerde *sintetiki ýokary molekulýar birleşmeler* ýa-da başgaça, *sintetiki ýokary polimerler* has-da uly ähmiýete eýe bolýarlar. Bular dürli görnüşli materiallardyr. Olar, adatça, elýeter we arzan çig mallardan alynýar; olaryň esasynda

düzümine polimerlere tehniki häsiýetleriň kompleksini (toplumyny) berýän dürli doldurmalar we goşundylar girizilen çylşyrymly kompozisiýalar – *plastmassalar*, şeýle hem *sintetiki süýümler* alynýar.

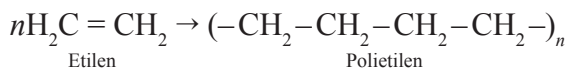
Polimerler we olaryň esasynda alnan plastmassalar tebigy materiallaryň aglabasynyň (metallaryň, agajyň, deriniň, ýelmiň we ş.m.) möhüm ornuny çalşyjylardyr. Sintetiki süýümler tebigy süýümleriň: ýüpegiň, ýüňüň, nahyň ýerini üstünlik bilen tutýarlar. Şunlukda, sintetiki polimerleriň esasynda alnan materiallar käbir häsiýetleri boýunça tebigy materiallardan gowudygyny belläp geçmek wajypdyr. Şeýlelikde, zerur gerek tehniki häsiýetleri bolan plastmassalary, süýümleri we beýleki birleşmeleri almak bolýar; bu bolsa, häzirki zaman tehnikasynyň, diňe tebigy materiallar ulanylanda çözüp bolunmajak, köp meselelerini aradan aýyrmaga mümkinçilik berýär.

Polimerizasiýa smolalary. Polimerizasiýa smolalaryna, esasan, etilen uglewodordlarynyň ýa-da olaryň önümleriniň polimerizasiýa reaksiýalary arkaly alynýan polimerler degişlidirler.

Polietilen – etileniň polimerizasiýasynda, meselem, ol $150 \div 250$ MPa basyşda, $150 \div 250$ °C-da emele gelen polimerdir (*ýokary basyş polietileni*)



ýa-da

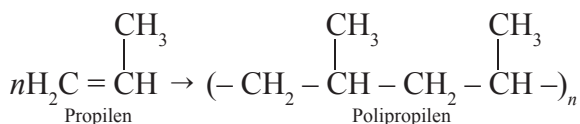


Polimerizasiýa reaksiýasyny predel däl birleşmäniň (berlen ýagdaýda etileniň) molekulalar köplüğünde ikili baglanyşyklarynyň açylmagynyň hem-de şol molekulalaryň biri-birleri bilen birigip, bir ägirt uly makromolekulanyň emele gelmeginiň netijesi hökmünde garap bolar. Ýokardaky n ululyk, *polimerleşme derejesini* makromolekulany emele getirýän monomer zwenolaryň sanyny görkezýär. Etileniň polimerizasiýasyna kislorodyň köp bolmadyk ($0,05 \div 0,1$ %) mukdary bilen itergi berlip, başlanylýar.

Etileniň pes basyşda polimerizasiýasynyň katalizatorlary tapyldy. Meselem, titan (IV) hloridiniň TiCl_4 goşulmagy bilen trietilalýumininiň $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ (Tsigler katalizatorynyň) gatnaşmagynda polimerizasiýa atmosfera basyşy astynda geçýär (*pes basyş etileni* alynýar); hrom oksidleriniň (Filips katalizatorynyň) gatnaşmagynda 10 MPa-a çenli basyşlarda polimer (*orta basyş etileni*) emele gelýär.

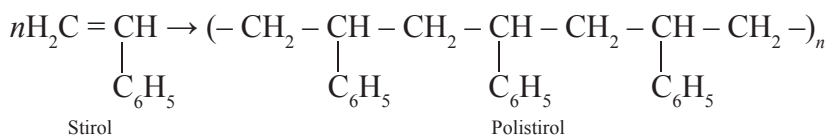
Polietilen – 10 000-den 400 000-e çenli molekulýar massasy bolan predel uglewodoroddyr. Ol ereme temperaturasy $110 \div 125^\circ\text{C}$, reňksiz ýuka gatlakda ýarym dury, galyň bolan ýagdaýynda ak reňkli mum görnüşli, ýöne gaty materialdyr. Ýokary himiki durnuklylyga we suw syzdyrmazlyga, pes gaz syzdyryjylygyna eýedir. Elektrik izolirleýji material, şeýle hem gaplama materialy hökmünde ulanylýan plýonkalary ýasamak üçin, ýeňil döwürmeýän gap-gaçlary, şlangalary we himiýa senagatynyň turbageçirijilerini ýasamakda giňden peýdalanylýar. Polietileniň häsiýetleri onuň alnyş usullaryna baglydyr; meselem, *ýokary basyş* polietileni *pes basyş* polietilenine (molekulýar massasy $70\,000 \div 400\,000$) garanda, pes dykzlyga we molekulýar massa ($10\,000 \div 45\,000$) eýedir; bularyň ählisi onuň tehniki häsiýetlerine täsir edýär. Iýmit önümlerine täsirliligi diňe ýokary basyş etilenine rugsat berilýär, çünki pes basyş etileninde adamyň saglygyna zyýanly agyr metallaryň birleşmelerini özünde saklaýan katalizatorlaryň galyndylaryny saklap bilerler.

Polipropilen – etilenden soň gelýän predel däl uglewodorodlarynyň gomologynyň propileniň polimeridir:



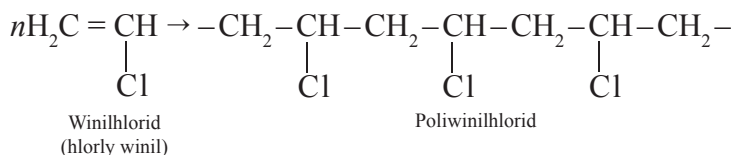
Propileniň polimerizasiýasy katalizatorlaryň gatnaşmagynda geçýär. Polimerizasiýanyň şertlerine baglylykda makromolekulalaryň gurluşy diýmek, häsiýetleri boýunça hem tapawutlanýan polipropilen alynýar. Daşky görnüşi boýunça ol az ýa-da köp derejede gaty ýa-da maýyşgak kauçuga meňzeş massadyr. Polietilenden has ýokary ereme temperaturasy boýunça tapawutlanýar. Meselem, molekulýar massasy 80 000-den ýokary polipropilen $174 \div 175^\circ\text{C}$ -de ereýär. Polipropilen elektrik izolirmekde, gorag plýonkalaryny, turbalary, şlangalary, şesternýalary (dişli çarhjağazlary), abzallaryň şaýlaryny, şeýle hem ýokary berkligi bolan we ýokary himiki durnukly süýüm ýasamakda ulanylýar. Süýümler kanatlaryň (ýüpleriň, urganlaryň), balyk tutulýan torlaryň we beýlekileriň önümçiliginde peýdalanylýar. Polipropilen plýonkalary polietilen plýonkalaryna garanda, dury we berk bolýarlar, polipropilenden ýasalan gaplarda iýmit önümlerini sterilizasiýa, gaýnadyлма we gyzdyryлма sewar edilse bolýar.

Polistirol – stirolýň polimerizasiýasynda emele gelýär:



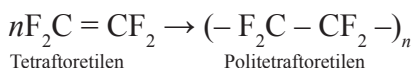
Ony dury aýna şekilli massa görnüşinde almak bolýar. Organiki aýna hökmünde, senagat harytlaryny (ilikleri, daraklary we ş.m.) ýasamakda, elektrik izolýatorlar hökmünde peýdalanylýar.

Poliwinilhlorid (polihlorwinil) – winilhloridiň polimerizasiýasy arkaly alynýar:



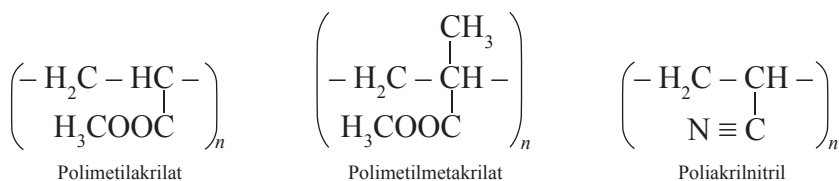
Bu polimer kislotalaryň we aşgarlaryň täsirine örän durnukly massadyr. Himiýa senagatynda turbalary we gaplary futerlemekde peýdalanylýar. Elektrik geçiriji simleri izolirllemekde, emeli gaýyş, emeli deri, linoleum, öllenmeýän plaşlary öndürmekde ulanylýar. Poliwinilhloridi hlorirmek arkaly *perhlorwinil smolasy* alynýar, ondan bolsa, öz gezeginde, himiki taýdan durnukly sintetiki süýüm *hlorin* alynýar.

Politetraftoretillen – tetraftoretileniň polimeridir:



Politetraftoretillen teflon ýa-da *ftoroplast* diýlip atlandyrylýan plastmassalar görnüşinde çykarylýar. Aşgarlara we konsentirlenen kislotalara hem-de beýleki reagentlere juda durnukly. Himiki durnuklylygy boýunça altyndan we platinada hem öňe geçýär. Ýanyjy däldir we ýokary dielektriki häsiýetlere eýedir. Himiki maşygurluşykda we elektrotehnikada ulanylýar.

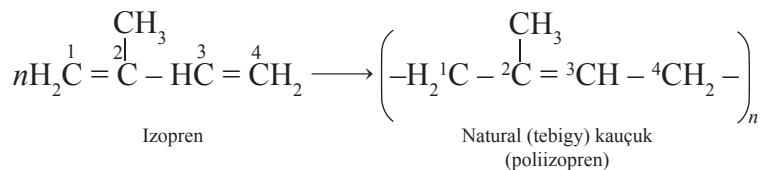
Poliakrilatlar we poliakrilnitril. Predel däl akril $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ we metakril $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ kislotalarynyň, aýratyn hem olaryň duzlarynyň metilefirleri bolan *metilakrilatyň* we *metilmetakrilatyň*, şeýle hem akril *kislotasynyň nitriliniň* (ýa-da *akrilnitriliň*) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$, bu kislotanyň karboksil – COOH topary – $\text{C}\equiv\text{N}$ topary bilen çalşylan önümiň polimerleri möhüm ähmiýete eýedirlär. Agzalan polimerleriň iň wajyplarynyň gurluşlaryny aşakdaky formulalar arkaly aňladylýar:



Polimetilakrilat we polimetilmetakrilat – gaty, reňksiz, dury, gyzdyrylmagyň we ýagtylygyň täsirine durnukly, ultramelewşe şöhleleri geçirýän polimerlerdir. Olardan dürli önümler üçin ulanylýan berk we ýeňil *organiki aýnanyň* listleri (pleksiglas) ýasalýar. Poliakrilnitrilden trikotažyň, matalaryň (penjekler üçin we tehniki matalar) öndürmeklige harçlanýan sintetiki süýüm *nitron* (ýa-da orlon) alynýar.

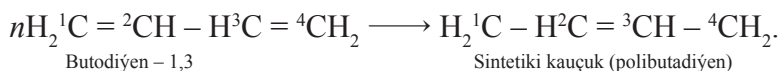
Kauçuklar – ýörite işlemek arkaly rezin alynýan elastiki materiallardyr. Tehnikada kauçuklardan awtoulaglaryň, uçarlaryň, welosipedleriň tekerleri (şinalary) ýasalýar; kauçuklar elektriki izolirlemekde, şeýle hem senagat harytlarynyň we lukmançylykda (medisina) abzallarynyň önümçiliginde ulanylýar.

Tebigy (natural) kauçuk – düzüminde ikileýin baglanyşyklaryň köp mukdaryny saklaýan ýokary molekulýar predel däl uglewodoroddyr; onuň düzümi $(C_5H_8)_n$ formula arkaly aňladylyp bilner (bu ýerde n ululyk 1000-den 3000-e çenlidir); ol izopreniň polimeridir:



Çyzgydan görnüşi ýaly, izopreniň polimerizasiýasynda ikileýin baglanyşyklaryň ikisi hem açylýar, polimeriň elementar zwenosynda ikileýin baglanyşyk täze ýerde – 2 we 3 uglerod atomlarynyň arasynda ýüze çykýar.

Tebigy ýoklugy sebäpli, bu halk hojalygy üçin örän wajyp materialy almagyň emeli usulyny tapmak zerurlygy ýüze çykýar. 1928–1930-njy ýyllarda *sintetiki kauçugy* almagyň usuly rus alymy S. W. Lebedew tarapyndan tapyldy we senagat masşabynda amala aşyryldy. Bu usulda çig mal bolup predel däl uglerod bolan butadien ýa-da diwinil hyzmat edýär. Ol izopren ýaly polimerleşýär.



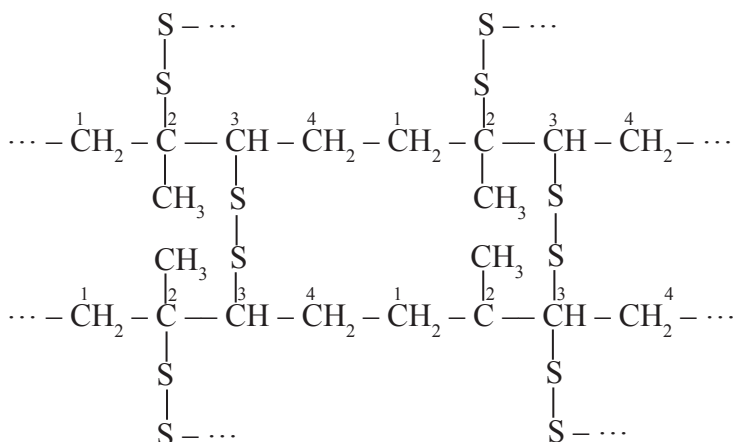
Ilkibaşdaky butadiýen etil spirtinden alynýar. Häzirki döwürde onuň ugurdaş nebit gazyndaky butandan alynmagy işlenilip düzüldi.

Tebigy kauçuk, esasan, kauçuk getirýän tropiki ösümlikleriň (meselem, Braziliýada ösýän geweýa agajynyň) süýtli şiresinde bolýar.

Beýleki bir tebigy önüm *guttaperça*, ol izopreniň polimeridir, ýöne onuň molekulalarynyň konfigurasiýasy başgaçadyr.

Çig kauçuk ýelmeşegen, berk däl (gowşak), temperaturanyň uly bolmadyk peselmeginde port (döwülegen) bolýar. Kauçukdan ýasalýan önümlere zerur bolan berkligi we elastikligi (maýyşgaklygy) bermek üçin, *wulkanizasiýa* sezewar edilýär, ýagny oňa kükürt girizilýär we soňra gyzdyrylýar. Wulkanizirlenen kauçuga *rezin* diýilýär.

Wulkanizasiýada kükürt kauçugyň makromolekulasynyň ikileýin baglanyşyklaryna birigýär we olary, disulfid «köprüjiklerini» emele getirip, «tikýär»:



Wulkanizasiýanyň netijesinde kauçuk plastikligini ýitirýär, maýyşgak bolýar.

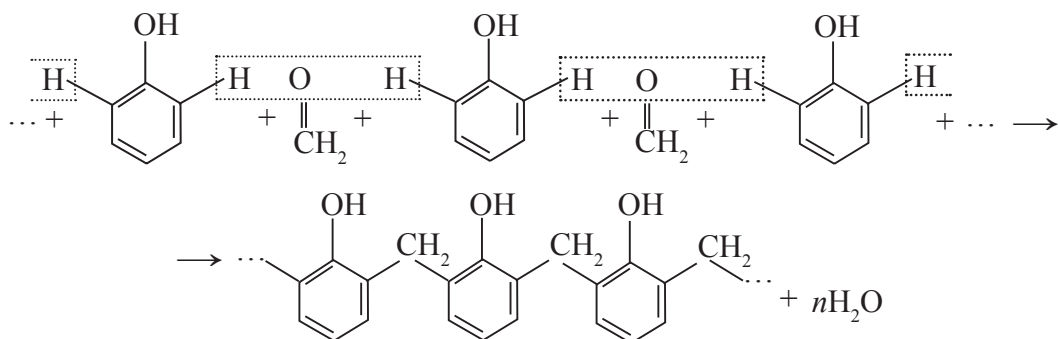
Häzirkizaman himiýa senagaty käbir häsiýetleri boýunça tebigy natural kauçukdan öňe geçýän sintetiki kauçugyň dürli görnüşleriniň köpüsini öndürýär. Butadiýen kauçugyndan başga-da, butadiýeniň beýleki birleşmeler (meselem, butadiýeniň stirol ýa-da akrilnitril) bilen bilelikdäki polimerizasiýasynyň (*sopolimerizasiýasynyň*) önümleri bolan *sopolimer kauçuklary* giňden ulanylýarlar.

Bu kauçuklaryň molekulalarynda butadiýeniň molekulalary, degişlilikde, stirolýň we akrilnitriliň zwenolary bilen bilelikde gezekleşip gelýär.

Häzirki döwürde häsiýetleri boýunça natural (tebigy) kauçuga golaý sintetiki polizopren kauçugyň alynmagy işlenilip düzüldi we önümçilige girizildi.

Kondensasiýalaýyn smolalara polikondensasiýa reaksiýasy arkaly alynýan polimerler degişlidirler.

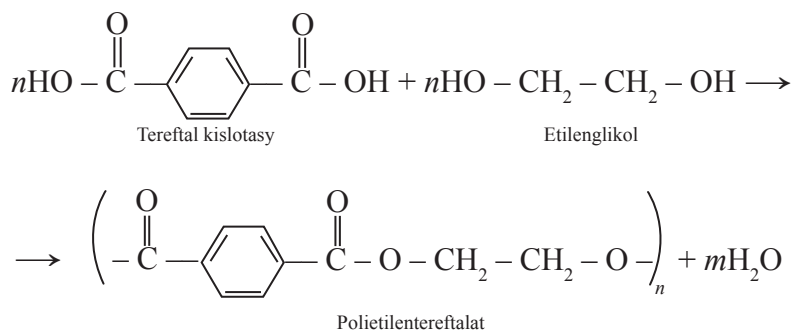
Fenolformaldegid smolalary. Bu ýokary molekulýar birleşmeler fenolyň (C_6H_5OH) formaldegidiň ($H_2C=O$) kislotalaryň (HCl we beýlekileriň) ýa-da aşgarlaryň ($NaOH$, NH_4OH) katalizatorlar hökmünde gatnaşmagy bilen özaratäsirleşmeginde emele gelýär. Fenolformaldegid smolalarynyň emele gelmegi aşakdaky çyzgy boýunça bolup geçýär:



Fenolformaldegid smolasy

Proses suwuň bölünip çykmagy bilen bilelikde bolup geçýär. Fenolformaldegid smolalary örän ajaýyp häsiýete eýedirler: gyzdyrylanda olar ilkişada ýumşayarlar, soňraky gyzdyrylmada bolsa (aýratyn hem deňişli katalizatorlaryň gatnaşmagynda), gataýarlar. Bu smolalardan örän möhüm plastiki massalar – penoplastlar taýýarlanylýar: smolalar dürli dolduryjylar (agaç uny, üwelen kagyz, asbest, grafit we ş.m.), plastifikatorlar, boýaglar bilen garyşdyrylýar we alnan massadan gyzygyn ýagdaýda presleme arkaly dürli önümler alynýar. Soňky döwürlerde fenolformaldegid smolalary gurluşykda we guýma işlerinde hem ulanylyp başlandy.

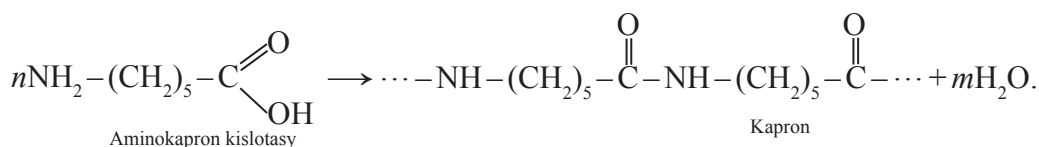
Poliefir smolalary. Şeýle smolalaryň mysaly hökmünde iki esasly aromatik tereftal kislotasynyň hem-de iki atomly spirt bolan etilenglikol bilen polikondensasiýasynyň önümi hyzmat edip biler:



Polietilentereftalat molekulasynda çylşyrymly efiriň toparlanyşygy köp gezek gaýtalanýan polimerdir. Ol lawsan, terilen, dakron atlar bilen çykarylýar. Onan ýüni ýatladýan, ýöne ondan has berk, ýygirt atmaýan matalar berýän süýümler taýýarlanylýar. Lawsan ýokary temperatura, çyglylyk we ýagtylyk täsirlerine durnuklydyr, aşgarlara, kislotalara we okslendirijilere çydamlydyr.

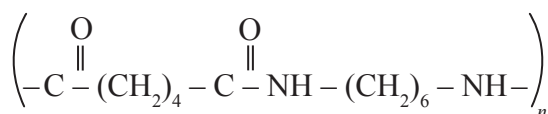
Poliamid smolalary. Polimerleriň bu nusgawy görnüşi beloklaryň sintetiki analoglarydyr. Olaryň zynjyrlarynda köp gezek gaýtalanýan amid – CO–NH–topary bardyr. Sintetiki smolalardan alnan süýümler, kapron, enant we anid käbir häsiýetleri boýunça tebigy (natural) ýüpekden has öňe geçýärler. Dokma we tekstil senagatynda owadan berk matalar we trikotaž işlenilip çykarylýar. Tehnikada kaprondan ýa-da anidden ýasalan, ýokary berkligi bilen tapawutlanýan, ýüpler, kanatlar, urganlar ulanylýar; bu polimerler awtomobil tekerleriniň (şinalarynyň) esasy hökmünde, torlary, dürli tehniki matalary ýasamakda peýdalanylýar.

Kapron – alty uglerod atomyndan ybarat bolan aminokapron kislotasynyň polikondensaty bolup durýar:



Enant – ýedi uglerod atomyny saklaýan zynjyrly aminoenant kislotasynyň polikondensatydyr.

Anid (*naýlon* ýa-da *perlon*) iki esasly adipin $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ kislotasynyň we geksametilendiaminiň $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ polikondensasiýasy arkaly alynýar. Anidiň gurluşyny aşakdaky formula görnüşinde aňladýarys:



Natural (tebigy) we *himiki süýümler*. Ýüplükleriň dürli görnüşleriniň önümçiliginde ulanylýan tekstil süýümleriň ählisi natural we himiki görnüşlere bölünýärler.

Natural süýümler diýlip, ösümliklerden alnan (sellýulozadan durýan pagtadan, zygyrdan edilen we beýleki süýümler) ýa-da janly organizmlerden bölünip çykmalardan (ýünden, ýüpek gurçugynyň saraýan beloklaryndan ybarat bolan sapaklaryndan) emele gelýän süýümlere aýdylýar.

Himiki süýümler diýlip, emeli ýol bilen öndürilýän süýümlere aýdylýar. Olar hem, öz gezeginde, tebigy maddalary (esasan, sellýulozany) himiki gaýtadan işlemek arkaly alynýan *emeli süýümlere* we ýörite sintezläp alnan himiki materiallardan (esasan, sintetiki ýokary polimerlerden) öndürilen *sintetiki süýümlere* bölünýärler.

Emeli süýümlere sellýulozany gaýtadan işlemek arkaly alynýan wiskoz, asetat hem-de mis-ammiak ýüpekleriň süýümleri degişlidirler. Sintetiki süýümleriň mysallary bolup, ýokarda garalyp geçilen polimerizasiýalaýyn smolalar (hlorin, nitron), ýa-da polikondensasiýalaýyn smolalar (lawsan, kapron, enant, anid) hyzmat edip bilerler.

Himiki süýümleriň öndürilmegi halk hojalygynda ägirt uly ähmiýete eýe bolup, maddy üpjünçiligi ýokarlandyrmaga ýardam berýär. Ol giňden ulanylýan harytlara, dürli matalara, trikotaždan ýasalan önümlere, emeli sütüklü önümlere bolan islegleri kanagatlandyrmaga mümkinçilik döredýär.

Tehniki häsiýetleriň kesgitli toplumyna eýe bolan dürli himiki süýümler möhüm meseleleri çözmekde peýdalanylýar.



XIII bap. HIMIÝANYŇ EKOLOGIKI MESELELERI

(Türkmenistanyň mysalynda)

Seredilip geçilen temalardan görnüşine görä, himiýa senagatynyň kömegi bilen halk hojalygynda, durmuşda giňden we häli-şindi ulanylýan önümleriň dürli görnüşlerini almak mümkin. Emma, şol bir wagtyň özünde himiýa senagaty kähalatlarda diňe bir peýdaly zatlar öndürmek bilen çäklenmän, eýsem, zyýanly maddalary hem emele getirýär. Ol zyýanly maddalar bolsa bizi gurşap alýan tebigy gurşawa düşýär we ony hapalaýar. Şeýle bolansoň tebigy gurşawy goramak boýunça ýörite ylmy ugurlar alnyp barylýar. Olardan iň giň ýaýrany we ähmiýetlisi ekologiýadyr. *Ekologiýa* – bu grek sözünden, «ekos» – öý, mekan; «logos» – ylym diýmekdir, ýagny öz ýaşaýan ýeriň hakyndaky ylym. Bu dogrudan-da şeýledir, çünki ähli adamzadyň diňe ýeke-täk öýi bardyr, ol hem Ýer planetasydyr. Şonuň üçin şol umumy we ýalňyz öýümizi gorap saklamak we geljek nesillere arassalygyna ýetirmek Ýer ýüzünde ýaşaýan ähli halklaryň we ýurtlaryň borjudyr. Şeýle bolansoň tebigaty goramaklyga we onuň ähli baýlyklaryny rejeli peýdalanmaklyga uly üns berilýär. Bu işleri amala aşyrmak we ekologiki çäreleriň ýerine ýetirilişine gözegçilik etmek üçin ençeme halkara guramalar döredildi. Şol sanda Birleşen Milletler Guramasynyň garamagynda hem birnäçe ekologiki guramalar hereket edýärler. Emma gynansakda, entek Ýer planetamyzyň köp ýerlerinde ekologiýanyň kadalarynyň bozulýan ýagdaýlary az däl. Ekologiýa ýagdaýynyň bozulmagy dürli şertlere we faktorlara görä bolup bilerler. Biz bolsa şolardan himiýanyň ekologiýa edýän täsirine seredip geçeliň. Mälim bolşy ýaly, himiki maddalar Ýer üstünde, esasan, üç agregat halda bolup bilýärler: gaz, suwuk we gaty maddalar. Şona görä-de, tebigaty hapalaýan himiki maddalar hem şu üç agregat halda bolýarlar we ýaşaýyş gurşawy, biosferany zaýalaýar. Öz gezeginde biosfera atmosferadan (gaz halyndaky), gidrosferadan (suw halyndaky) we litosferadan (Ýer üstki gatlagy) ybaratdyr.

Atmosferany, esasan, gaz halyndaky zyňyndylar hapalaýar. Olara ýangyçlaryň ýanmagyndan emele gelýän kömürturşy gazy, himiýa senagatynda emele gelýän azotyň, kükürdiň, hloruň, bromuň, ftoruň we beýleki elementleriň organiki we organiki däl birleşmeleri, sement tozany we başgalar degişlidirler.

Gidrosferany, ýagny suw obýektlerini – derýalary, kölleri, deňizleri we beýleki suw howdanlaryny senagat kärhanalary, oba hojalyk önümçiligi tarapyndan akdyrylýan akyndy suwlar hapalaýarlar. Ol akdyrylýan akyndy suwlarda, köplenç, suwda erän maddalar: duzlar, kislotalar, organiki birleşmeler, nebit önümçiliginiň galyndylary, agyr metallar we başga-da, köpsanly zyýanly maddalar bolýarlar.

Litosferanyň, ýagny ýeriň üstki gatlagyny, şol sanda oba hojalygy üçin ýaramly bolan topragy gaty haldaky zyňyndy maddalar hem hapalaýarlar. Bu maddalara, esasan, senagatda emele gelýän zyňyndylar, doly işlenmedik gaty çig mallar, gurluşygyň zyňyndylary, şäherleriň zir-zibilleri we beýlekiler degişlidirler.

§ 13.1. Senagatyň ekologiki meseleleri

Ýokarda görşümüz ýaly, Türkmenistanda mineral çig mallaryň köp görnüşleri we uly gorlary bardyr. Şonuň üçin himiýa senagaty ösendir. Olardan Hazaryň, Balkanabadyň ýod-brom zawodlary ýokary minerallaşan akyndy suwlary, Marynyň azot dökünler zawody gaz halyndaky maddalary (azotyň birleşmelerini), akyndy suwlary, Türkmenabadyň himiýa zawody ftorly birleşmeleri we işlenilip akabalara akdyrylan suwlary, gaty haldaky fosfogipsi, Magdanlynyň «Türkmenmineral», «Garabogazsulfat» önümçilik birleşikleri we beýlekiler hem dürli hili zyýanly maddalary zyňýarlar. Bulardan başga-da, azyk, ýeňil senagatynyň işläp bejeriji kärhanalary, gurluşyk materiallary öndürýän zawodlary, dokma senagaty we halk hojalygynyň beýleki köpsanly pudaklary her bir şäherde, etrapda diýen ýaly bardyr we azda-kände zyňyndylary emele getirýärler. Şonuň netijesinde howa, suw, toprak hapalanmasy bolup geçýär. Häzirki wagtda Günübatar Türkmenistanyň ýod-brom zawodlary ýokary derejede minerallaşan, düzüminde gymmatly himiki maddalaryň ençemesi, şonuň ýaly-da käbir zyýanly garyndylar bolan akyndy suwlary çöle we Hazar deňziniň ýakasyna akdyrylýar. Şol suw toplumlaýyn usulda gaýtadan işlenen wagtynda ýod we brom bilen birlikde dürli mineral duzlary we seýrek duşýan elementleriň birleşmelerini alyp bolýar. Akdyrylýan suwlaryň mukdary boýunça iň köp emele gelýäni kollektor-drenaj suwlarydyr, ýagny başgaça aýdylanda, zeý suwlary. Bu suwlar, esasan, ekerançylyk bilen mesgullanýan etraplarda topragyň duzlulygyny aýyrmak üçin geçirilýän çäreler netijesinde emele gelýärler. Bu suwlaryň duzlulygy dürli-dürlüdür, emma ortaça $5 \div 7$ g/L barabardyr. Olaryň himiki düzümi çylşyrymlydyr we köplenç, şu aşakdaky maddalary özünde saklaýarlar: natriniň, kalsiniň, magniniň hloridleri, sulfatlary, azot, fosfor dökünleriniň galyndylary, pestisidler, käbir agyr metallar we beýlekiler. Şol suwlaryň akdyrylmagy topragyň zeýlemegine, suw çeşmeleriniň duzlanmagyna we beýleki ýaramaz ýagdaýlara getirýär. Muňa garamazdan, ummasyz köp mukdarda suwuň şular ýaly akdyrylyp goýberilmegi bilen bir hatarda ýurdumyzda süýji suwuň ýetmezçilik edýän ýerleri hem bar. Agyz suwy meselesi Aralýaka zolagy bolan Daşoguz welaýatynda we Balkan welaýatynyň günbatar etraplarynda has hem ýiti duýulýar. Şeýle bolansoň bar bolan suw serişdelerini gorap saklamak we rejeli ulanmak üçin häzirki wagtda suw arassalaýjy we duzsuzlandyryjy desgalar giňden ulanylýar.

Bu babatda Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň özüniň ýolbaşçylygynda köpsanly döwlet derejesindäki çäreler durmuşa geçirilýär. Türkmenistanyň alymlary tarapyndan senagat, oba hojalyk akyndy suwlaryny arassalamak we toplumlaýyn ulanmak boýunça täze tehnologiýalar döredilýär we durmuşa ornaşdyrylýar.

Bu çäreler himiki çig mallary zyýansyz ulanmak bilen bir hatarda ekologiýanyň kadalaryny doly berjaý etmäge mümkinçilik berýär.

Ýerli çig mallara baýlygy sebäpli Türkmenistanda ýeňil we dokma senagat pudaklarynyň osüş-i barha giň gerime eýe bolýar. Esasan hem, pagtanyň, bugdaýyň we beýleki oba hojalyk we maldarçylyk pudaklarynyň ösmegi muňa esasy şertleri döredýär. Has hem dokma kärhanalarynyň sany barha artýar. Belli bolşy ýaly, bu pudaklarda çig mallar bilen bir hatarda suwuň ulanylyşy hem gitdigiçe artýar. Şeýle bolansoň köp halatlarda olarda hapalanan akyndy suwlar emele gelýärler we zyňylýarlar. Muňa mysal edip, ýüň ýuwýan fabrikleri, mata reňkleýji kärhanalary görkezmek bolar. Ýüň ýuwýan fabriklerde ulanylan suwlar her hili organiki we organiki däl maddalar bolan ýaglar, kir ýuwujy serişdeler, aşgarlar we beýlekiler bilen hapalanýarlar. Gön işleýän fabriklerde bolsa akyndy suwlarda has zäherli elementler bolan hrom, kadmiý elementleri aşa köp mukdarda bar. Abadanyň haly fabrigi we täze gurlan dokma kärhanalarynda bolsa her hili reňkdäki boýaglar bilen hapalanan akyndy suwlar emele gelýärler. Ol hapalanan suwlar, köplenç, arassalanylman, lagyma akdyrylýar. Şeýle hem azyk senagatynyň pudaklary bolan et, ýag önümlerini öndürýän kärhanalarda hem hapalanan suwlar emele gelýärler. Bu kärhanalarda diňe bir hapa suwlar däl-de, eýsem, gaty haldaky galyndylar hem emele gelýärler. Ol galyndylaryň köpüsi ikenleş başga maksatlarda ulanylyp bilner. Şuňa meňzeş hapa suwlaryň, galyndylaryň daşarky gurşawa zyňylmagy tebigy suwlarda, toprakda zyýanly maddalaryň konsentrasiasynyň rugsat berilýän möçberden has köp bolmagyna getirýär. Meselem, agyz suw çeşmesi bolan kanallaryň, guýularyň suwlarynda zyýanly agyr metallaryň, organiki maddalaryň mukdary artýar. Şonuň üçin ýeňil, azyk, dokma kärhanalarynda hem ekologiýanyň talaplary doly berjaý edilmelidir (13.1-nji tablisa).

Türkmenistanda soňky döwürde iň pajarlap ösýän pudaklaryň biri-de gurluşyk we gurluşyk materiallaryny öndürýän industriýadyr. Muňa mysal edip, Aşgabatda we beýleki şäherlerde gurulýan täze binalary, kärhana jaýlaryny, demir we gara ýollary görkezmek bolar. Şeýle bolansoň gurluşyk materiallary öndürýän kärhanalaryň kuwwatlylygy we sany barha artýar. Esasy gurluşyk materiallary bolup sement, hek daşy, gips, şifer, çagyl daşlary, penjire aýnalary, keramzit we başgalar hyzmat edýärler. Şonuň üçin bu materiallaryň öndürilişi hem barha artýar. Ýöne bu önümçilikler hem käbir ekologiki meseleleri döredýär. Sebäbi bularda howany hapalaýan tozan-

Agyz suwunda ýol berilýän aňryçäk konsentrasiýalary
(TDS 2874-82 we beýleki resminamalar esasynda)

Tertip belgisi	Görkeziji	Konsentrasiýanyň ölçeg birligi	Ýol berilýän aňryçäk konsentrasiýasy
1.	Bulançaklyk	mg/L	1,5-e çenli
2.	Reňki	gradus (°)	20-ä çenli
3.	Ysy	ball	
4.	Wodorod görkezijisi	pH	6 ÷ 9
5.	Umumy talhlylyk	mg-ekw/L	7-ä çenli
6.	F ⁻	mg/L	0,7 ÷ 1,5
7.	Fe	mg/L	0,3-e çenli
8.	Mn	mg/L	0,1-e çenli
9.	Cl ⁻	mg/L	350
10.	SO ₄ ²⁻	mg/L	500
11.	Gury galyndy	mg/L	1000 çenli
12.	Al (galyndysy)	mg/L	0,5
13.	Cu	mg/L	1-e çenli
14.	Zn	mg/L	1-e çenli
15.	Geksametafosfat	mg/L	3,5-e çenli
16.	Tripolifosfat	mg/L	3,5-e çenli
17.	Poliakrilamid	mg/L	2-ä çenli
18.	Be	mg/L	0,0002
19.	Mo	mg/L	0,25 ÷ 0,5
20.	As	mg/L	0,05
21.	Pb	mg/L	0,03
22.	Se	mg/L	0,001
23.	Sr	mg/L	7,0
24.	Nitrat-ion (NO ₃ ⁻)	mg/L	45,0
25.	1 ml-däki bakteriýalaryň umumy sany		100
26.	Kolindeks (1 l-däki içege taýajyklary)		3
27.	Kolititr (1 içege taýajygyny saklaýan göwürüm)	ml	300
28.	Cr	mg/L	0,1 ÷ 0,5
29.	Cd	mg/L	0,01
30.	Hg	mg/L	0,05
31.	B	mg/L	0,5
32.	Br	mg/L	0,2
33.	Fenollar	mg/L	0,001

lar, gazlar, suwy we topragy zaýalaýan galyndylar emele gelýärler. Hut şonuň üçin, Türkmenistanyň Prezidentiniň görkezmesi bilen Abadanyň sement zawody Kelete göçürildi. Sebäbi ol önümçilik howany tozan bilen hapalaýar. Gurluşyk materiallaryny öndürmek üçin çig mal hökmünde tebigy toýunlar, magdanlar we beýleki gazylyp alynýan jisimler ulanylýar. Şeýle bolansoň olar gazylyp alnanda öran uly möçberdäki karýerler emele gelýärler we Ýer üstüniň tebigy görkünü we topragyň ýaramlylygyny üýtgedýär. Şonuň üçin şol ýerleri öňki kaddyna getirmek üçin re-kultiwasiýa çärelerini geçirmek gerek bolýar. Ýogsam, ol ýerlerde ekin bitmeýär. Hormatly Prezidentimiziň tagallalary bilen adam saglygyna zyýanly hasaplanýan şiferiň deregine çerepisalar ulanmak amala aşyrylýar. Sebäbi şifer öndürmekde ulanylyan asbest örän zyýanly maddadyr. Meselem, Parižde asbest ulanylyp gurlan kitaphanany täzeden söküp, ondaky asbesti aýrypdyrlar, çünki asbest kanserogen madda hasaplanýlýar. Çagyl, ýuwlaryň çäge önümçiliginde bolsa köp möçberde ulanylan suw gerek däl akabalara akdyrylýar. Ol suwlary arassalap, gaýtadan ulanmak hem uly ähmiýete eýedir.

Şeýle hem gurluşygyň özi-de daşarky gurşawy gorap saklamagy talap edýär. Sebäbi gurluşyk obýektiniň töweregindäki ösüp oturan agaçlara, bag-bakjalara, ýaşayş jaýlaryna ekologiki taýdan zeper ýetirilmeli däl. Ýogsam kähalatlarda ol ýerlerde uly daragtlar çapylyp, zir-zibiller zyňylyar ýa-da gurluşyk gutaransoň yzy ýygnalman, arassalanylman we abadanlaşdyrylman gidilýär. Şular ýaly ýagdaýlar bolmaly däl, çünki gurlan ymaratlaryň diňe özi gözəl bolman, eýsem, olaryň bilen baglanyşykly bolan ähli gurşaw hem gözelligine galmalydyr.

Bilşimiz ýaly, Türkmenistan tebigy gaza we nebite örän baý döwletleriň biridir. Şonuň üçin olaryň gazylyp çykarylyşy, gaýtadan işlenilişi we eksport edilişi barha artýar. Şeýle bolandan soň nebit-gaz pudagynda ekologiyanyň kadalaryny doly berjaý etmek iň derwaýys meseleleriň biridir. Bu babatda Prezidentimiz Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedow döwlet we halkara ähmiýetli ekologiki meseleleriň üstünlikli çözülmegine ägirt uly üns berýär we zerur şertleri döredýär.

§ 13.2. Önümçilik akyndy suwlaryny arassalamagyň we gaýtadan ulanmagyň wezipeleri

Türkmenistanyň ýerüsti we ýerasty tebigy çig mallara baýlygy zerarly ýurtda häzirki wagtda himiýa, dag-magdan, nebitimiýa, ýeňil, azyk we beýleki pudaklaryň kärhanalarynyň sany barha artýar. Ýol kärhanalarynyň ählisinde agyz suw serişdeleri köp möçberde peýdalanylýar. Himiýanyň käbir pudaklary üçin, meselem, ýod-brom önümçiligi üçin bolsa ýerasty senagat suwlary çig mal bolup hyzmat edýärler. Şeýle bolansoň şol senagat kärhanalarynda köp mukdarda hapala-

nan akyndy suwlar emele gelýärler we köp halatda arassalanman, daşarky gurşawa akdyrylýar. Meselem, ýod-brom zawodlary düzümi örän baý bolan ýokary minerallaşan suwlary, Marynyň «Maryazot» ÖB düzüminde ammoniý, nitrat saklaýan suwlary, Türkmenabadyň himiýa kärhanasy düzüminde ftoridleri, fosfatlary, silikatlary we beýlekileri saklaýan akyndy suwlary daşarky gurşawa akdyrylýar. Olardaky käbir zyýanly maddalaryň konsentrasiýasy ygtyýar berilýäninden onlarça esse köpdür. Dokma senagatynyň käbir kärhanalarynda, ýüň ýuwyýan, haly, reňkleýji fabriklerde dürli reňkdäki we organiki maddalary saklaýan suwlar daşarky gurşawa akdyrylýar. Meselem, Marynyň ýüň ýuwyýan, gön, Abadanyň haly fabrikleri muňa mysaldyr. Şeýle hapalanan akyndy suwlar gurluşyk materiallaryny öndürýän, energetiki, oba hojalyk pudaklarynyň kärhanalarynda hem emele gelýärler we daşaryk akdyrylýar. Bu bolsa biziň gurak we az suwly şertlerimizde ýol berilmesiz ýagdaýdyr. Sebäbi, ol akyndy suwlary arassalap gaýtadan ulanmak mümkin. Bu bolsa gytçylyk edýän suw serişdeleri has rejeli peýdalanmakda hem-de daşky gurşawyň hapalanmazlygyna uly ýardam eder. Emma ol suwlary arassalamak işi hem ýörite tehnologiýa usullary, maliýe serişdelerini talap edýärler. Şonuň üçin ýerli çig mallaryň esasynda has arzan suw arassalaýjy materiallary döretmeklik zerurlygy ýüze çykýar. Munuň üçin bolsa, tebigy sorbentler hökmünde ulanylyp bilinjek toýunlaryň, bentonitleriň, seolitleriň uly gollary Günbatar Türkmenistanda (Oglatly), Biratada, Bathyzda bar. Şeýle hem hek daşlary, dolomitler bu maksatlar üçin ulanylyp bilner. Şol materiallaryň kömegi bilen suwlary ftorid, fosfat, ionlaryndan, arassalaýan, reňkli akyndy suwlary reňksizlendirýän usullar bar. Şu çäreleriň ulanylmagy senagat akyndy suwlaryny arassalamaga we gaýtadan ikenç ulanmaga mümkinçilik berýär.

Bilşimiz ýaly, Türkmenistan Orta Aziýanyň iň gurak we çöllük regionydyr. Şonuň üçin suw ýetmezçiligi zerarly bar bolan ähli ekerançylyga ýaramly ýerleriň diňe 1,8 mln gektary ýagny 15% töweregi ulanylýar. Geljekde bolsa ýurdumyzda pagtanyň, bugdaýyň we oba hojalyk önümleriniň öndürilişiniň birnäçe esse artdyrylmagy, şeýle hem ilat sanynyň artmagy, senagat pudaklarynyň ýokary depginde ösdürilmegi suwa bolan islegi has-da artdyrýar. Häzir bizde esasy suw serişdeleri Amyderýanyň, Garagum derýasynyň we beýleki kiçi derýalaryň hasabyna kanagatlandyrylýar. Ýöne ol serişdeleriň çäklidigi we geljekde suwa bolan islegi doly kanagatlandyryp bilmejekdigi öz-özünden düşnükli. Şeýle bolansoň goşmaça suw rezerwlerini tapmak we özleşdirmek örän wajypdyr. Bu babatda Garagumda döredilen Türkmen köli uly ykdysady we ekologiki ähmiýete eýedir. Onuň bilen siz eýýäm tanyşsyz. Şoňa görä, ýurdumyzdaky ähli welaýatlaryň zeý suwlary Demirgazyk-Günbatarda ýerleşýän Garaşor atly çökeltlige ýygnaýp, köl emele geller we geljekde ol suwlar dürli maksatlarda ulanylýar.

Peýdalanylan edebiýatlar

1. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Ösüşin täze belentliklerine tarap. Saýlanan eserler. I tom. Aşgabat, 2008.
2. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Ösüşin täze belentliklerine tarap. Saýlanan eserler. II tom. Aşgabat, 2009.
3. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Garaşsyzlyga guwanmak, Watany, halky söýmek bagtdyr. Aşgabat, 2007.
4. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Türkmenistan – sagdynlygyň we ruhubelentligiň ýurdy. Aşgabat, 2007.
5. Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň Ministrler Kabinetiniň göçme mejlisinde sözlän sözi (2009-njy ýylyň 12-nji iýuny). Aşgabat, 2009.
6. Türkmenistanyň Prezidentiniň «Obalaryň, şäherleriň, etrapdaky şäherçeleriň we etrap merkezleriniň ilatynyň durmuş – ýaşayyş şertlerini özgertmek boýunça 2020-nji ýyla çenli döwür üçin» Milli maksatnamasy. Aşgabat, 2007.
7. «Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli Baş ugry» Milli maksatnamasy. «Türkmenistan» gazetini, 2003-nji ýylyň 27-nji awgusty.
8. «Türkmenistanda nebit-gaz senagatyny ösdürmegiň 2030-njy ýyla çenli döwür üçin maksatnamasy». Aşgabat, 2006.
9. *H. Ýowjanow* «Inžener himiýasy». Aşgabat, «Ylym» 2003.
10. *G. Ataýewa, E. Berdiýewa, A. Taganlyýew*. Umumy we organiki däl himiýa. Aşgabat, 2007.
11. *H. Ýowjanow* «Umumy we analitiki himiýadan meseleler». Aşgabat, 2008.
12. *H. Ýowjanow* «Analitiki himiýa». Aşgabat, 2010.
13. *D. Gurbanow, I. Gurbanow, M. Geldinyýazow*. Organiki himiýa. Aşgabat, 2010 ý.
14. *М. Х. Каранетьянц, С. И. Дракин*. Общая и неорганическая химия. М., 2003.
15. *Н. В. Коровин*. Общая химия (для технических специальностей). М., 2007.
16. *Н. Л. Глинка*. Общая химия. М., 2002.
17. *Я. А. Угай*. Общая и неорганическая химия. М., 2002.
18. *Н. Н. Павлов*. Общая и неорганическая химия. М., 2002.
19. *Н. С. Ахметов*. Общая и неорганическая химия. М., 2005.
20. *Б. В. Некрасов*. Основы общей химии. М., 1973.
21. *А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Троценко*. Органическая химия. М., 2002.
22. *Н. Л. Глинка*. Задачи и упражнения по общей химии. М., 2003.
23. *Н. С. Ахметов*. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии. М., 2003.
24. *Н. В. Коровин, Э. И. Мингулина, Н. Г. Рыжова*. Лабораторные работы по химии. М., 2007.
25. *М. Е. Позин*. Технология минеральных солей. Л., 1989.

Mazmuny

Giriş	7
§ 1. Himiýa dersi barada düşünje	8
§ 2. Himiýa ylmyň ösüş taryhy	9
§ 3. Himiýanyň ähmiýeti. Türkmenistanyň himiýa çig-mal baýlyklary	13
I bap. MADDANYŇ GURLUŞYNYŇ ESASLARY	16
§ 1.1. Atomlar we molekulalar	16
§ 1.2. Otnositel atom we molekulýar massa	17
§ 1.3. Maddanyň mukdary. Molekulýar massa	18
§ 1.4. Himiýanyň esasy kanunlary	19
§ 1.5. Walentlilik we elementleriň okislenme derejesi (ýagdaýy)	26
§ 1.6. Ekwivalent hakynda düşünje.....	30
§ 1.7. Organiki däl birleşmeleriň klaslary	36
§ 1.7.1. Oksidler.....	37
§ 1.7.2. Esaslar (gidroksidler).....	42
§ 1.7.3. Kislotalar	45
§ 1.7.4. Duzlar	50
§ 1.8. Atomyň gurluşy	62
§ 1.8.1. Atomdaky bölejikler.....	62
§ 1.8.2. Atomyň kwant-mehanika modeli. Kwant sanlary. Atom orbitallary.....	68
II bap. HIMIKI BAGLANÝŞYK	86
§ 2.1. Molekulanyň parametrleri. Himiki baglanyşygyň tebigaty	87
§ 2.2. Himiki baglanyşyklaryň nusgawy görnüşleri	89
§ 2.3. Kowalent baglanyşygy. Walentli baglanyşyklaryň usuly.....	90
§ 2.4. Ion baglanyşygy.....	105
§ 2.5. Donor-akseptor baglanyşygy	109
§ 2.6. Metal baglanyşygy.....	111
§ 2.7. Wodorod baglanyşygy	113
§ 2.8. Molekulýar orbitallar usuly	115
§ 2.9. Himiki baglanyşygyň, walentligiň hem-de elementleriň okislenme derejesiniň arabaglanyşygy.....	122
III bap. MADDALARYŇ AGREGAT ÝAGDAÝY	127
§ 3.1. Kristallar	128
§ 3.2. Kristallardaky himiki baglanyşyklaryň nusgawy görnüşleri	130
IV bap. HIMIKI TERMODINAMIKANYŇ ELEMENTLERI	135
§ 4.1. Himiki öwrülişikleriň energetikasy. Reaksiýanyň ýylylyk effekti	135
§ 4.2. Termohimiki hasaplamalar	137
§ 4.3. Himiki reaksiýanyň ugrukdyrylyşy	141
§ 4.4. Gibbs energiýasy we himiki täsirleşmeleriň ugurlary	144

V bap. HIMIKI REAKSIÝALARYŇ TIZLIGI.....	150
§ 5.1. Himiki reaksiýalaryň tizligi	150
§ 5.2. Himiki reaksiýanyň tizligine täsir edýän faktorlar	152
§ 5.3. Reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi.....	153
§ 5.4. Kataliz we katalizatorlar barada düşünje	157
VI bap. HIMIKI DEŇAGRAMLYLYK	162
§ 6.1. Öwrülişikli we öwrülişiksiz reaksiýalar	162
§ 6.2. Himiki deňagramlylyk we deňagramlylyk hemişeligi	163
§ 6.3. Himiki deňagramlylygyň süýşmegi. Le Şatélye prinsipi	166
§ 6.4. Geterogen sistemalardaky himiki deňagramlylyk. Fazalaýyn deňagramlylyk we fazalar düzgüni.....	170
§ 6.5. Birnäçe komponentden durýan çylşyrymly suwuk sistemalary bölmek	174
§ 6.6. Dispers sistemalar	176
VII bap. ERGINLER.....	179
§ 7.1. Erginler. Erginleriň görnüşleri	179
§ 7.2. Erginleriň häsiýetleri	180
§ 7.3. Eremekligeniň energetiki effekti.....	187
§ 7.4. Erginleriň konsentrasiasynyň aňladylyşy	189
§ 7.5. Erginleriň ähmiýeti.....	194
§ 7.6. Elektrolitleriň erginleri	194
§ 7.7. Elektrolitiki dissosiasiaýa. Güýçli we gowşak elektrolitler	196
§ 7.8. Ionlaryň işjeňligi	206
§ 7.9. Elektrolit erginlerdäki ion-çalyşma reaksiýalary	208
§ 7.10. Elektrolitiki dissosiasiaýa nazaryýeti nukdaýnazardan kislotalar, esaslar we duzlar	211
§ 7.11. Suwuň dissosiasiaýasy, sredanyň wodorod görkezijisi we indikatorlar	213
§ 7.12. Ereýjiligeniň köpeltmek hasyly	219
§ 7.13. Duzlaryň gidrolizi	224
VIII bap. OKISLENME-GAÝTARYLMA REAKSIÝALARY	231
§ 8.1. Himiki reaksiýalaryň esasy nusgawy görnüşleri	231
§ 8.2. Elementleriň okislenme derejeleriniň üýtgemegi bilen geçýän reaksiýalar	232
§ 8.3. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň deňlemeleriniň düzülişi	237
§ 8.4. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň nusgawy görnüşleri.....	248
§ 8.5. Wajyp okislendirijiler we gaýtaryjylar	249
§ 8.6. Okislenme-gaýtarylma potensiallary	251
§ 8.7. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň ugry	254
IX bap. ELEKTROHIMIKI PROSESLER	260
§ 9.1. Elektrod potensiallary	260
§ 9.2. Ýakobi-Danieliň galwaniki elementi	262

§ 9.3. Galwaniki elementiň elektrik hereketlendiriji güýji	264
§ 9.4. Standart elektrod potensialy. Normal wodorod elektrody	266
§ 9.5. Elektrik togunyň himiki çeşmeleri	270
§ 9.6. Elektroliz	272
§ 9.7. Elektroliziň kanunlary	279
§ 9.8. Elektroliziň senagatda ulanylyşy	280
§ 9.9. Akkumulýatorlar	282
§ 9.10. Metallaryň korroziýasy	283
§ 9.11. Metallary korroziýadan goramagyň usullary	289
X bap. KOMPLEKS BIRLEŞMELER	292
§ 10.1. Kompleksleriň emele gelmegi	292
§ 10.2. Esasy düşüňjeler	293
§ 10.3. Kompleks birleşmeleriň klaslara bölünişi	294
§ 10.4. Ligandlaryň klaslara bölünişi	296
XI bap. ORGANIKI DÄL HIMIÝA	300
§ 11.1. Element himiýasy. Himiki elementleriň ýaýranlygy	301
§ 11.2. Sada maddalar we olaryň gurluş häsiýetleri	302
§ 11.3. D. I. Mendeleyewiň periodiki kanuny	313
§ 11.4. I toparyň elementleri	322
§ 11.4.1. Baş IA içki toparyň elementleri (aşgar metallary)	322
§ 11.4.2. Goşmaça IB içki toparyň elementleri	326
§ 11.5. II toparyň elementleri	329
§ 11.5.1. Baş IIA içki toparyň elementleri	329
§ 11.5.2. Goşmaça IIB içki toparyň elementleri	333
§ 11.6. III toparyň elementleri	335
§ 11.6.1. Baş IIIA içki toparyň elementleri	335
§ 11.6.2. Goşmaça IIIB içki toparyň elementleri	342
§ 11.7. IV toparyň elementleri	343
§ 11.7.1. Baş IVA içki toparyň elementleri	343
§ 11.7.2. Goşmaça IVB içki toparyň elementleri	362
§ 11.8. V toparyň elementleri	364
§ 11.8.1. Baş VA içki toparyň elementleri	364
§ 11.8.2. Goşmaça VB içki toparyň elementleri	382
§ 11.9. VI toparyň elementleri	384
§ 11.9.1. Baş VIA içki toparyň elementleri	384
§ 11.9.2. Goşmaça VIB içki toparyň elementleri	402
§ 11.10. VII toparyň elementleri	403
§ 11.10.1. Baş VII A içki toparyň elementleri	403
§ 11.10.2. Goşmaça VII B içki toparyň elementleri	410
§ 11.11. VIII toparyň elementleri	411
§ 11.11.1. Baş VIIIA içki toparyň elementleri	411
§ 11.11.2. Goşmaça VIIIB içki toparyň elementleri	413

§ 11.11.2.1. Demir topary	414
§ 11.11.2.2. Platina metallary	422
§ 11.12. Metal däller we olaryň birleşmeleri	423
§ 11.13. Wodorod	424
XII bap. ORGANIKI HIMIÝANYŇ ESASLARY	428
§ 12.1. Organiki birleşmeleriň umumy häsiýetnamasy	429
§ 12.1.1. Organiki birleşmeleriň tapawutlylykly aýratynlyklary	429
§ 12.1.2. Organiki birleşmeleriň himiki gurluşynyň nazaryýeti	431
§ 12.2. Organiki birleşmeleriň toparlara bölünilişi	439
§ 12.3. Predel (doýgun) uglewodorodlar	444
§ 12.4. Predel däl (doýgun däl) uglewodorodlar	450
§ 12.5. Predel sikliki (alisikliki) uglewodorodlar	454
§ 12.6. Aromatiki uglewodorodlar	454
§ 12.7. Uglewodorodlaryň galogen önümleri	458
§ 12.8. Spirtler we fenollar	459
§ 12.9. Ýönekeý efirler	461
§ 12.10. Aldegidler we ketonlar	462
§ 12.11. Karbon kislotalary	464
§ 12.12. Ýokary ýag kislotalary	465
§ 12.13. Karbon kislotalarynyň çylşyrymly efirleri. Ýaglar	466
§ 12.14. Uglewodlar	468
§ 12.15. Aminler	468
§ 12.16. Aminokislotalar we beloklar	469
§ 12.17. Tebigy we sintetiki ýokary molekulýar birleşmeler (polimerler)	470
XIII bap. HIMIÝANYŇ EKOLOGIKI MESELELERI	478
§ 13.1. Senagatyň ekologiki meseleleri	479
§ 13.2. Önümçilik akyndy suwlaryny arassalamagyň we gaýtadan ulanmagyň wezipeleri	482
Peýdalanylan edebiýatlar	484